

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Д. Алексеев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Тексты лекций
для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»,
1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»
заочной формы обучения**

Минск 2014

УДК 547(42.4)
ББК 24.1я7
К 89

Рецензенты:

доцент кафедры биохимии и биофизики УО «Международный
государственный экологический университет
им. А. Д. Сахарова», кандидат химических наук, доцент
Ф. Ф. Лахвич;
ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии
Белорусского государственного университета,
кандидат химических наук, доцент
Е. Б. Окаев

Алексеев, А. Д.

К 89 Органическая химия : тексты лекций для студентов специ-
альностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических
веществ», 1-48 01 04 «Технология электрохимических произ-
водств», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»
заочной формы обучения. – Минск : БГТУ, 2014. – 120 с.

В текстах лекций по органической химии изложен материал по класси-
фикации органических соединений, их номенклатуре, теории химической
связи, физическим и химическим свойствам и применению основных клас-
сов органических веществ. Объем и последовательность изложения матери-
ала соответствуют программе курса для студентов следующих специаль-
ностей: 1-47 02 01, 1-48 01 04 и 1-47 02 01.

УДК 547(042.4)
ББК 24.1я7

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2014

© Алексеев А. Д., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
ЛЕКЦИЯ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	6
1. Предмет органической химии	
2. Теория строения органических веществ	
3. Сырьевые источники органических соединений	
4. Классификация органических соединений	
5. Номенклатуры органических соединений	
ЛЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	20
1. Природа и типы химической связи. Способы образования и разрыва ковалентной связи.	
2. Параметры ковалентных связей. Водородные связи.	
3. Делокализованные связи.	
ЛЕКЦИЯ 3. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ	37
1. Основные понятия, классификация реагентов.	
2. Типы органических реакций и их механизмы.	
3. Кислоты и основания. Общие положения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури и теории Льюиса.	
ЛЕКЦИЯ 4. АЛКАНЫ	48
1. Ациклические насыщенные углеводороды	
2. Детонационные свойства углеводородов	
3. Природные источники насыщенных углеводородов	
ЛЕКЦИЯ 5. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	58
1. Алкены	
2. Алкадиены	
3. Алкины	
ЛЕКЦИЯ 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	76
1. Общая характеристика углеводородов ряда бензола	
2. Химические свойства	
3. Промышленные методы получения ароматических углеводородов	

ЛЕКЦИЯ 7. ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОВ	90
1. Одноатомные спирты	
2. Многоатомные спирты .	
3. Простые эфиры	
 ЛЕКЦИЯ 8. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ	 103
1. Альдегиды и кетоны	
2. Отдельные представители альдегидов и кетонов	
 ЛЕКЦИЯ 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	 115
1. Насыщенные одноосновные кислоты	
2. Физические свойства	
3. Химические свойства	
4. Отдельные представители карбоновых кислот	
 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	 125

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящие лекции предназначены для студентов заочной формы обучения специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-47 02 01 «Технологии полиграфических производств» и 1-48 01 04 «Технологии электрохимических производств», изучающих курс «Органическая химия» в объеме 148 ч, в том числе: лекции — 14 ч, лабораторные занятия — 28 ч, самостоятельная работа — 106 ч.

При изучении органической химии, независимо от последовательности рассмотрения свойств отдельных классов соединений, студент должен усвоить основные теоретические понятия, изложенные в классификации и номенклатуре органических веществ; получить начальные знания о современных теориях химической связи, позволяющих подойти к пониманию природы ковалентной связи, и характере электронных смещений в органической молекуле. Для выработки общего подхода к оценке реакционной способности органических соединений студентам необходимо ознакомиться с классификацией органических реакций и реагентов, путями разрыва химической связи, общими подходами к изучению механизмов органических реакций, ряд из которых может быть рассмотрен с позиций кислотно-основного взаимодействия.

Конспект лекций начинается с рассмотрения теоретических основ органической химии, что позволяет более осмысленно подойти к изучению последующих разделов, посвященных углеводородам и их функциональным производным.

В текстах лекций, в первую очередь, описаны химия превращений, свойства и области использования практически важных органических соединений, нашедших применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т. д. Меньшее внимание уделено методам их получения, которые вынесены на самостоятельную проработку. Исключены некоторые специальные разделы, с которыми студенты могут познакомиться в учебнике, взятом за основу при составлении данных лекций:

Органическая химия. Основной курс: учебник / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич; под ред. А. Э. Щербины. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2013. – 808 с.

ЛЕКЦИЯ 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

План лекции.

1. Предмет органической химии.
2. Теория строения органических веществ.
3. Основные сырьевые источники органических соединений.
4. Классификация органических соединений по углеродному скелету и по функциональным группам.
5. Номенклатуры органических соединений.

1. Предмет органической химии

А. М. Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. В организме растений и животных синтезируется большое количество соединений углерода, многие из которых необходимы человеку. Это сахар, крахмал, растительные масла и воск, белки, жиры, красители, волокна и др. Существуют и простые вещества, содержащие углерод (CO , CO_2 , CS_2 , цианиды, карбонаты), которые относят к неорганическим соединениям и изучают в курсе общей и неорганической химии. Более удачным считается определение органической химии как науки, данное немецким химиком К. Шорлеммером в 1889 г.: «*Органическая химия — химия углеводородов и их производных*».

Существует несколько причин выделения органической химии в отдельную науку.

Многочисленность и многообразие органических соединений. Сейчас они составляют большую часть из 60 миллионов соединений, зарегистрированных к маю 2012 г. в *Chemical Abstracts Service (CAS)*, и их число постоянно возрастает.

Сложность и своеобразие органических соединений. Они существенно отличаются от неорганических соединений по свойствам и реакционной способности: органические соединения обычно менее стойки, имеют более низкие температуры фазовых переходов ($t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$), почти все они горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 ; молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на ионы; реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца; среди органических соединений широко распространено

явление изомерии. Из этого вытекает необходимость в развитии специфических методов исследования органических веществ.

Многообразие практического применения органических соединений. Они играют важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растительных организмов.

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований является огромное число соединений синтетического и природного происхождения. Именно по этой причине органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии. В процессе получения новых знаний из органической химии выделились и сформировались как самостоятельные научные дисциплины химия высокомолекулярных соединений, биоорганическая химия, биохимия. Органическая химия является химическим фундаментом биохимии и молекулярной биологии — наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже проникнуть в суть явлений природы.

Множество синтетических органических соединений производится крупномасштабно для использования в разных отраслях человеческой деятельности. Это нефтепродукты, горючее для различных двигателей, растворители, взрывчатые вещества, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи), поверхностно-активные вещества (ПАВ), лекарственные препараты, красители, средства защиты растений, душистые вещества, парфюмерно-косметические продукты и др. Без знания основ органической химии невозможно экологически грамотно организовать производство и применение данных продуктов.

2. Структурная теория строения органических веществ

В 1861 г. А. М. Бутлеров сформулировал научную теорию *строения органических веществ*, которая послужила толчком для развития органической химии как самостоятельной науки.

В становление этой теории внесли свой вклад шотландец А. Купер и немец А. Кекуле. Они сформировали представление о четырехвалентном углероде и высказали идею о способности углеродных атомов соединяться в длинные цепи.

Сущность теории строения Бутлерова сводится к следующим основным положениям.

1. Химическая природа каждой сложной молекулы определяется природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением.

2. Химическое строение — это определенный порядок чередования атомов в молекуле, взаимное их влияние друг на друга (как соседних, так и через другие атомы).

3. Химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

4. Изучение свойств веществ позволяет определять их химическое строение.

5. Строение молекулы можно выразить структурной формулой, которая для данного вещества является единственной.

В 1870-х гг. развивается представление о пространственном расположении атомов в молекулах — оно носит название *стереохимической теории* (Я. Вант-Гоффа).

С начала XX в. началось проникновение в органическую химию методов квантовой механики и вычислительной техники, с помощью которых пытались объяснить причины проявления взаимного влияния атомов в молекулах и предсказать пути синтеза новых полезных веществ. Формируются самостоятельные направления: химия элементоорганических, высокомолекулярных, гетероциклических, природных соединений. Активно внедряются физико-химические методы исследования, которые углубляют представления о строении и свойствах веществ. Синтезированы многие ферменты, гормоны, витамины, антибиотики, алкалоиды, хлорофилл. Расшифровано строение молекул многих белков и на практике реализован их синтез. Выявлена роль нуклеиновых кислот, расшифрован геном человека.

3. Сырьевые источники органических соединений

Основным сырьем для получения органических соединений являются природные газы, нефть, каменный и бурые уголь, сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.

Природные газы обычно сопутствуют нефти и имеют различный состав: как правило, около 95% метана и 2% других углеводородов (этана, пропана, бутана и др.). Они могут быть разделены на компоненты фракционной перегонкой при низких температурах.

Нефть, по предположениям ученых, является геохимически измененными остатками древних растений и животных. Имеются тео-

рии и неорганического происхождения нефти из карбидов металлов и воды в толще земной коры. Нефть представляет собой смесь углеводородов с небольшой примесью кислородных, сернистых, азотистых и других соединений.

Очищенную от газов, воды и механических примесей перегонкой при нормальном давлении нефть разделяют на три фракции: бензин (30–180 °С), керосин (180–300 °С) и мазут (остаток от перегонки). Из этих основных фракций выделяют более узкие: петролейный эфир (30–100 °С), лигроин (110–140 °С), уайт-спирит (150–210 °С). Из мазута перегонкой в вакууме или с водяным паром получают большое количество веществ, например соляровое масло, смазочные масла, вазелин, твердый парафин.

Каменный уголь является важнейшим видом сырья для химической промышленности, поскольку его запасы значительно превышают запасы нефти.

В промышленности используют несколько путей переработки каменного угля: сухая перегонка (коксование, полукоксование), гидрирование, неполное сгорание, получение карбидов металлов.

В процессе коксования получают около 3% каменноугольной смолы, однако из-за больших объемов коксохимического производства она вырабатывается в огромных количествах. При переработке каменноугольной смолы получают углеводороды, фенолы, нафталин, антрацены, гетероциклические азотсодержащие соединения, при гидрировании угля — смеси углеводородов.

Неполное сгорание угля дает монооксид углерода (СО). В технике используют три типа газообразных смесей, содержащих СО — генераторный газ, водяной газ и синтез-газ (продукты конверсии метана и его гомологов). Оксид углерода используют для получения смесей углеводородов, спиртов, а также в «оксосинтезе».

Сланцы перерабатывают в высококалорийный природный газ. В настоящее время разработаны технологии получения моторных топлив из сланцевого газа. Окислением торфяной массы получают щавелевую кислоту.

Некоторые химические производства используют в качестве сырья продукты сельского и лесного хозяйства (получение этилового спирта из крахмала и клетчатки, скипидара и канифоли из живицы, мыла из жиров и т. д.).

В настоящее время поставлена задача сокращения использования пищевого сырья, нефти и нефтепродуктов в химической промышленности на основе применения новых синтетических методов.

4. Классификация органических соединений

Строение органических соединений изображают с помощью формул. Различают следующие их виды:

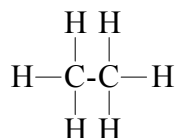
1) *эмпирическая* — показывает низшее целочисленное соотношение различных атомов в молекуле, например CH_3 (этан C_2H_6); CH_2O (уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$);

2) *молекулярная (брутто-)* — показывает истинное число различных атомов в молекуле: C_2H_6 (этан); C_2H_4 (этилен); $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (уксусная кислота);

3) *структурная* — отражает не только вид и число атомов в молекуле, но и порядок связи между атомами (строение).

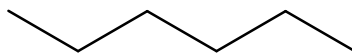
Структурные формулы могут быть представлены в следующем виде:

– *развернутые структурные формулы*, например этан;



– *сокращенные структурные формулы*: пропан $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$;

– *скелетные структурные формулы*, например гексан.



По строению углеродного скелета органические соединения классифицируют согласно схеме (рис. 1).

Ациклические (алифатические) — соединения с открытой цепью атомов углерода.

Насыщенные — соединения, не способные присоединять водород или другие вещества.

Ненасыщенные — соединения, способные присоединять водород или другие вещества.

Циклические — соединения с замкнутой в цикл цепью атомов.

Карбоциклические — соединения, в которых цепь, состоящая только из атомов углерода, замкнута в цикл.

Гетероциклические — соединения, имеющие в составе циклического скелета, кроме атомов углерода, один или несколько гетероатомов — как правило, атомы азота, кислорода, серы.



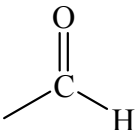
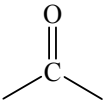
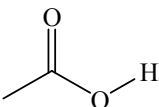
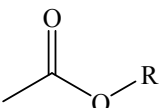
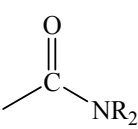
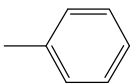

Рис. 1. Классификация соединений по строению углеродного скелета

Углеродный скелет (углеродная цепь) — последовательность связывания атомов углерода в молекуле. **Функциональная группа** — атом или группа атомов, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу и отвечают за его химические свойства. В зависимости от природы функциональной группы производные углеводов делят на классы (табл. 1).

Таблица 1

Основные функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Общая формула
1	2	3	4
–F, –Cl, –Br, –I (–Hal)	Галоген-	Галоген-производные	R–Hal
–OH	Гидрокси-	Спирты Фенолы	R–OH Ar–OH
–SH	Меркапто-	Меркаптаны	R–SH
–OR	Алкокси-	Простые эфиры	R–O–R ¹
–N=O	Нитрозо-	Нитрозосоединения	R–N=O
$\text{—N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$	Нитро-	Нитросоединения	R–NO ₂

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Общая формула
1	2	3	4
	Формил-	Альдегиды	$R-CH=O$
	Оксо- (кето-)	Кетоны	$R-C(O)-R^1$
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	$R-C(O)OH$
	Алкоксикарбонил-	Сложные эфиры	$R-C(O)OR^1$
	Карбонил-	Амиды	$R-C(O)NR^1_2$
$-C\equiv N$	Циано-	Нитрилы	$R-C\equiv N$
$-CH=CH_2$	Винил-	Алкены	$R_1R_2C=CR_3$ R_4
$-C\equiv CH$	Этинил-	Алкины	$R_1C\equiv CR_2$
	Фенил-	Ароматические угле- водороды	$R-$ 

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета.

5. Номенклатура органических соединений

Номенклатурой называют совокупность правил, по которым образуются названия соединений. Пользуясь ими, можно построить назва-

ние любого органического соединения. При этом должен соблюдаться важный принцип: *каждому названию должно соответствовать одно соединение*. В органической химии применяют несколько систем номенклатур, основные из которых — *тривиальная, рациональная и систематическая*.

5.1. Тривиальная номенклатура. Представляет собой систему исторически сложившихся названий, применяемых до настоящего времени. Они не отражают строение молекул и зачастую связаны с источником выделения органического соединения (муравьиная кислота, яблочная кислота), окраской (метилоранж, малахитовый зеленый), способом получения (ацетон, фенолфталеин) и т. д.

Для рассмотрения научных номенклатур — рациональной и номенклатуры ИЮПАК — следует усвоить некоторые базовые понятия и термины, используемые при составлении названий.

Гомологический ряд — ряд близких по строению и химическому поведению соединений, каждый последующий (высший) член которого отличается от предыдущего (низшего) на одну группу CH_2 . Ниже приведен гомологический ряд алканов.

Формула	Название
CH_4	Метан
$\text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_6)$	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 (\text{C}_3\text{H}_8)$	Пропан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 (\text{C}_4\text{H}_{10})$	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 (\text{C}_5\text{H}_{12})$	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_{14})$	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 (\text{C}_7\text{H}_{16})$	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 (\text{C}_8\text{H}_{18})$	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 (\text{C}_9\text{H}_{20})$	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3 (\text{C}_{10}\text{H}_{22})$	Декан

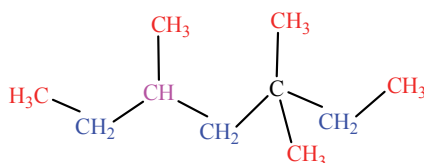
Далее следуют: $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ — ундекан, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ — додекан, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — тридекан, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — гексадекан (цетан), ..., $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — эйкозан и т. д.

Общая формула гомологического ряда — формула, которая отражает молекулярную формулу каждого члена гомологического ряда при определенном значении числа атомов углерода, которое выражается индексом n ($n = 1, 2, 3$ и т. д.). $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ — общая формула гомологического ряда алканов, при $n = 1$, получаем CH_4 — метан. *Углеродный скелет (углеродная цепь)* — последовательность связывания атомов углерода в молекуле. *Нормальный углеродный скелет* — линей-

ная цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода: C—C—C—C—C. *Разветвленный углеродный скелет* — цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода, имеющая от-

ветвления: $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$. В углеводородной цепи атомы, связанные с одним атомом углерода, называются первичными, с двумя — вторичными, с тремя — третичными, с четырьмя — четвертичными.

Углеводород с разветвленным углеродным скелетом, представленный ниже, содержит пять **первичных** (концевых), три **вторичных**, один **третичный** и один четвертичный атомы углерода.



Алкильная группа (углеводородный радикал) — фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана. В качестве общего символа для обозначения алкильной группы принята латинская буква R (табл. 2).

Таблица 2

Названия некоторых алкильных групп
(перечисляются в порядке возрастания старшинства)

Структурная формула группы	Название и краткое обозначение
CH ₃ —	Метил (Me)
CH ₃ —CH ₂ —	Этил (Et)
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	Пропил (Pr)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \phantom{\text{CH}_3} \end{array}$	Изопропил (<i>i</i> -Pr)
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	Бутил (Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил (<i>s</i> -Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (<i>i</i> -Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил (<i>t</i> -Bu)
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ —	Пентил (амил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)

$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
C_6H_5-	Фенил (Ph)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (о-,м-,п-)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)

Первичный углеводородный радикал — углеводородный радикал со свободной валентностью на первичном атоме углерода (этил-, пропил-, бутил-, изобутил- и т. д.).

Вторичный углеводородный радикал — углеводородный радикал со свободной валентностью на вторичном атоме углерода (изопропил-, вторбутил- и др.).

Третичный углеводородный радикал — углеводородный радикал со свободной валентностью на третичном атоме углерода (*трет-*бутил- и др.).

5.2. Рациональная номенклатура. Номенклатура, за основу в которой принимают название наиболее простого (чаще первого, реже второго) члена гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением атомов водорода алкильными группами, атомами или функциональными группами.

Чтобы назвать соединение по рациональной номенклатуре, необходимо:

- определить класс называемого соединения;
- выбрать *основу* названия (табл. 3);
- перечислить окружающие основу заместители по степени их усложнения, при этом одноименные радикалы группировать с префиксами ди-, три- и тетра-;
- составить название, начиная с заместителей от более простых к более сложным и заканчивая названием основы.

Умножающие префиксы — приставки ди-, три-, тетра- и т. д., применяемые для обозначения числа одинаковых заместителей (или кратных связей). *Нормальный углеродный скелет* — линейная цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода: $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$.

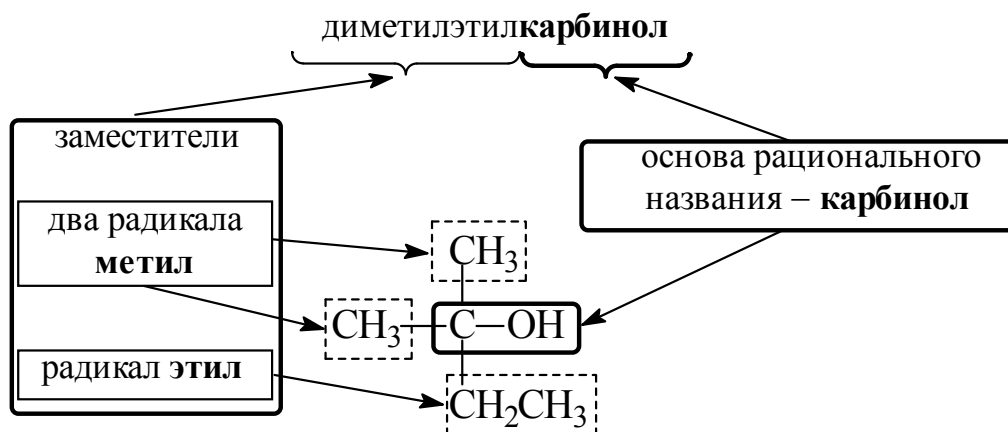


Таблица 3

Основы рациональных названий и окончаний по систематической номенклатуре основных классов органических соединений

Класс соединений	Общая структурная формула	Основа рациональных названий	Название основы по рациональной номенклатуре	Суффикс функции по ИЮПАК
Алканы	$R-CH_2-CH_2-R$	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Метан	-ан
Алкены	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R^1 \end{array} = \begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$	Этилен	-ен
Алкины	$R-C \equiv C-R^1$	$-C \equiv C-$	Ацетилен	-ин
Арены			Бензол	Бензол
Спирты	$R-OH$	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	Карбинол	+ ол
Альдегиды	$R-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array} \\ \end{array}$	Уксусный альдегид	+ аль
Кетоны	$R-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ R^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=O \end{array}$	Кетон	+ он
Кислоты	$R-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array} \\ \end{array}$	Уксусная кислота	+ овая кислота
Амины	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-N-R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N- \\ \end{array}$	Амин	амин

5.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК является наиболее общепризнанной и универсальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Чтобы назвать соединение по номенклатуре ИЮПАК нужно выполнить следующие действия:

1) выбрать родоначальную структуру, которой может быть углеродная цепь или цикл, включающие старшую группу;

2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы и среди них — старшую, название которой отражается суффиксом в конце названия соединения; все остальные группы называют в виде префиксов (приставок) (см. табл. 1);

3) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (-ен или -ин), а также префиксом (дегидро-, тетрагидро- и др.);

4) пронумеровать главную цепь, придавая старшей группе наименьший из возможных номеров (локантов);

5) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие приставки ди-, три- и т. д. не учитываются);

6) составить полное название соединения согласно схеме (рис. 2)

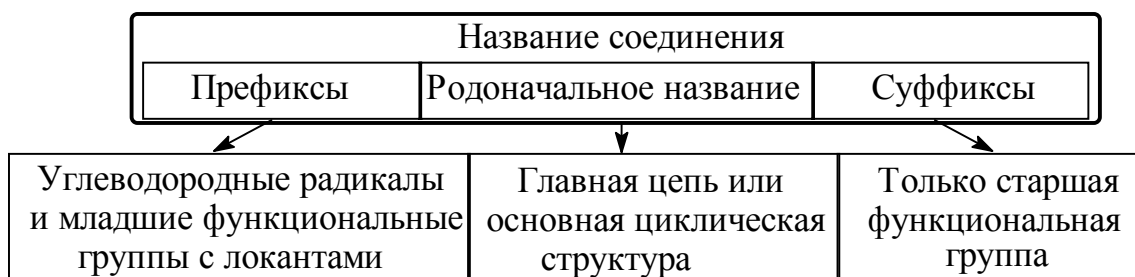
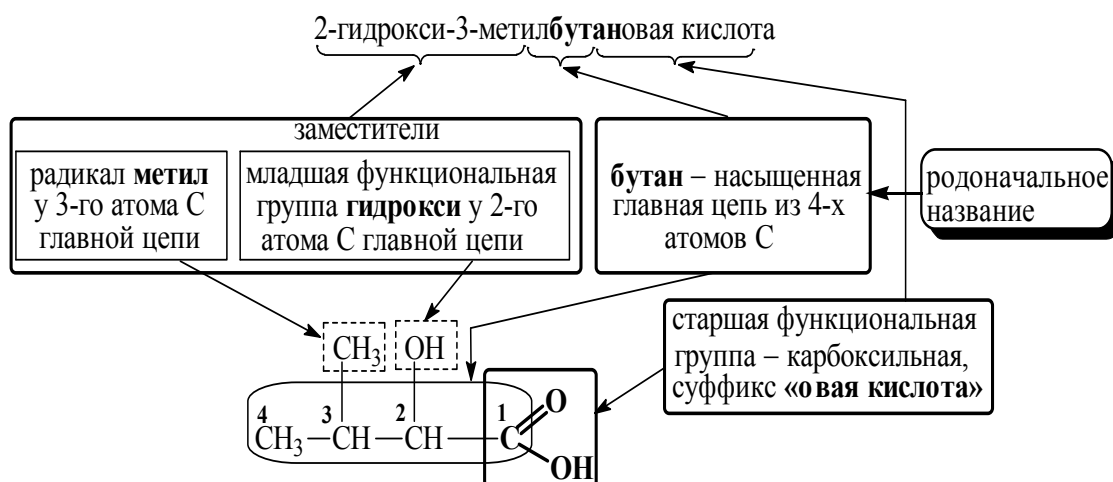


Рис. 2. Порядок названия соединения по номенклатуре ИЮПАК



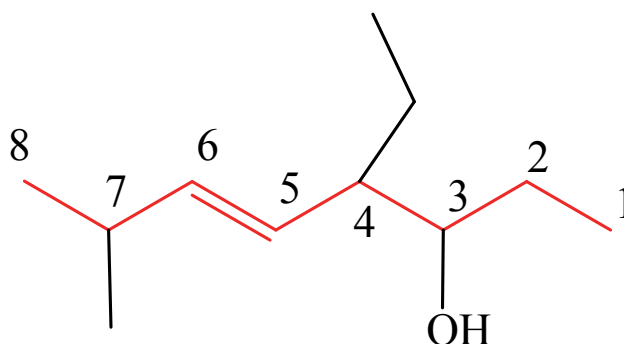
Ряд старшинства групп (в порядке уменьшения):

$-\text{COOH} > -\text{HSO}_3 > -\text{CHO} > >\text{C}=\text{O} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{C}=\text{C}- > -\text{C}\equiv\text{C}- > \text{R, Br, I, Cl, F, N}=\text{O, NO}_2, -\text{N}=\text{N}-$.

Среди последних групп старшинство определяют по алфавиту. Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов представлены в табл. 4.

При записи названия вещества цифры от букв отделяют дефисами (-), а цифры от цифр — запятыми (,).

Заместители в префиксе перечисляют в алфавитном порядке языка, на котором строят название, независимо от их старшинства.



7-метил-4-этил**окт**-5-**ен**-3-ол

Таблица 4

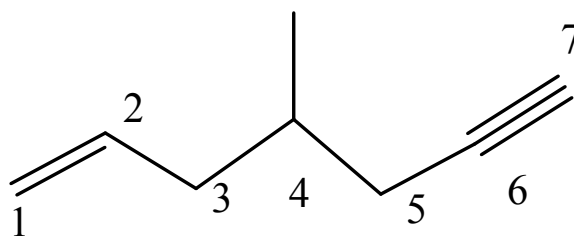
Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов

Число атомов С	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

R-ан (-ен,-ин)	мет	эт	проп	бут	пент	гекс	гепт	окт	нон	дек
-------------------	-----	----	------	-----	------	------	------	-----	-----	-----

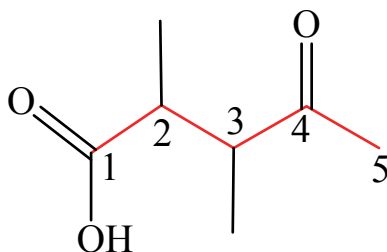
В состав главной цепи в ациклических молекулах обязательно должна входить старшая функциональная группа. Главная цепь должна содержать наибольшее число заместителей, максимальное количество кратных связей и быть наиболее длинной и разветвленной.

Если в цепи имеются двойная и тройная связи, то при одинаковой удаленности от начала цепи предпочтение при нумерации отдается двойной.



4-метилгепт-1-ен-6-ин

Следует подчеркнуть, что ненасыщенность (присутствие двойной или тройной углерод-углеродных связей) указывается заменой суффикса (-ан на -ен или -ин), а старшая функциональная группа – прибавлением соответствующего суффикса, обозначающего старшую группу.



2,3-диметил-4-оксопентановая кислота

Изображение структурной формулы по систематическому названию, т. е. решение обратной задачи, обычно начинают с записи *родоначальной структуры*. После этого нумеруют атомы углерода и расставляют заместители. В завершение дописывают атомы водорода с условием, чтобы каждый атом углерода оставался четырехвалентным.

ЛЕКЦИЯ 2

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

План лекции.

1. Природа и типы химической связи. Способы образования и разрыва ковалентной связи.
2. Параметры ковалентных связей. Водородные связи.
3. Делокализованные связи.

1. Природа и типы химической связи. Способы образования и разрыва ковалентной связи

Химическая связь — совокупность сил, удерживающих два и более атома в многоатомной системе. Осуществляется с помощью электронов.

По квантово-механическим представлениям электроны в атомах находятся на *атомных орбиталях* (АО), под которыми понимают наиболее вероятную область нахождения электрона в атоме. В физическом понимании каждая АО представляет собой волновую функцию и описывается собственным набором квантовых чисел. Атом каждого элемента обладает орбиталями определенного типа и числа: *s*-орбитали обладают сферической симметрией и их волновая функция положительна во всей области пространства. Три *p*-орбитали, имеющие форму гантели, расположены взаимно перпендикулярно и каждая имеет узловую плоскость, в которой ее волновая функция меняет знак (рис. 3).

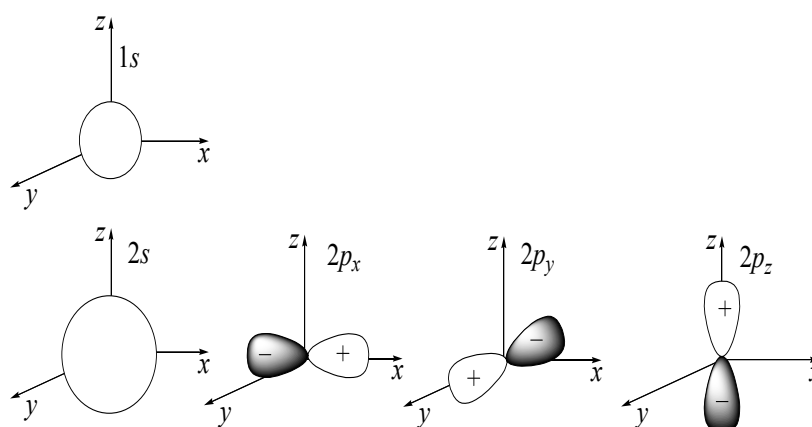


Рис. 3. Условные графические представления орбиталей атомов элементов второго периода

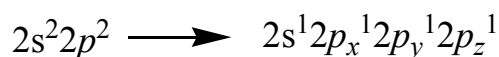
Представленные изображения АО не меняются в зависимости от заполнения их электронами (табл. 5).

Таблица 5

Заполнение электронами орбиталей некоторых атомов 1-го и 2-го периодов

Элемент	Электронная конфигурация атома	Число орбиталей валентного слоя	Число валентных электронов
Н	$1s^1$	1	1
С	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	4
Н	$1s^2 2s^2 2p^3$	4	5
О	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	6

В образовании химических связей принимают участие лишь валентные электроны, находящиеся во внешних слоях атомов. В соответствии с этим углерод в органических соединениях проявляет валентность 4, так как при возбуждении изменяется его электронная конфигурация.



Для перехода электрона с $2s$ - на $2p$ -орбиталь требуется небольшое количество энергии, которое затем компенсируется за счет высвобождаемой при образовании двух дополнительных связей.

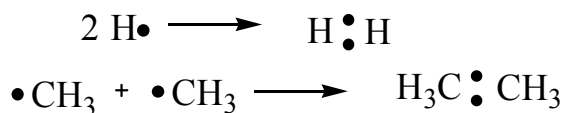
Первое объяснение природы химической связи было предпринято Г. Льюисом и В. Косселем в 1916 г. Ими были предложены два главных типа химической связи:

1) *ионная* (электровалентная) связь, образующаяся за счет переноса одного или более электронов от одного атома к другому с образованием ионов;

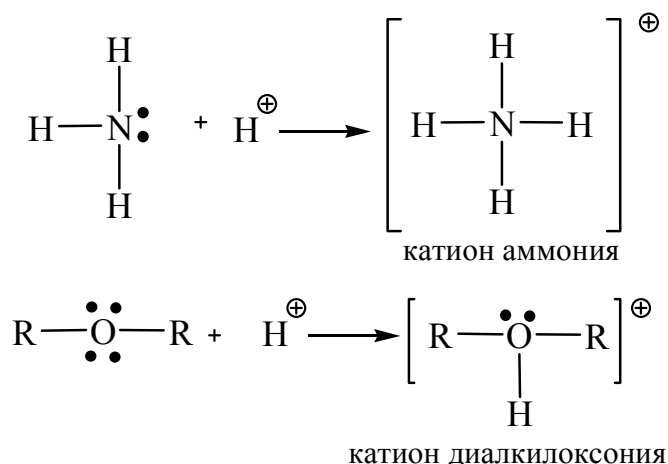
2) *ковалентная связь*, которая осуществляется за счет обобщенных электронных пар.

Различают два способа образования двухэлектронной ковалентной связи.

Коллигация — каждый атом, участвующий в образовании связи, вносит один электрон на образование общей электронной пары.

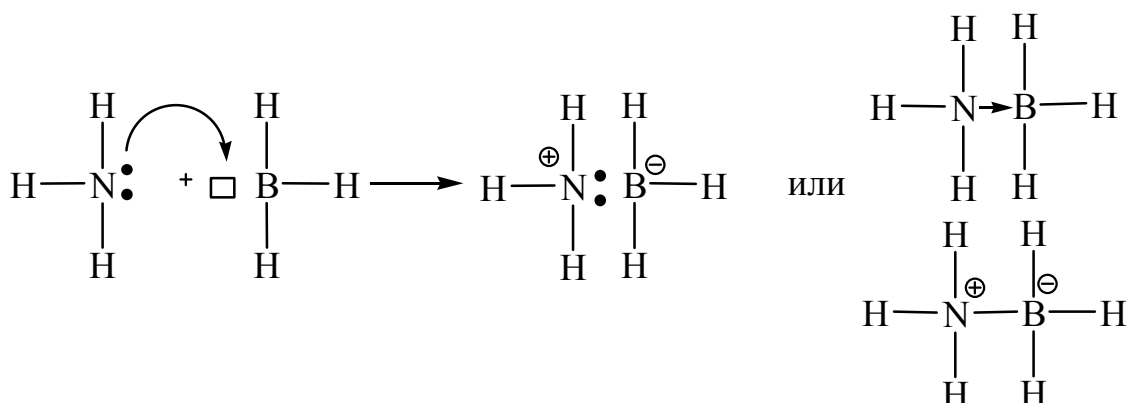


Координация — образование донорно-акцепторной связи за счет пары электронов одного атома. Может происходить двумя путями.



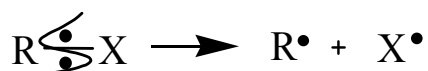
а) передача электронной пары от донора катиону, возникающая при этом частица имеет положительный заряд. Образование «ониевых» солей происходит, когда донором электронов выступают атомы N, O, S или P.

б) передача электронной пары от донора на вакантную орбиталь акцептору.

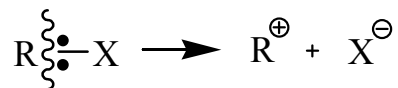


Если образование донорно-акцепторной связи сопровождается возникновением на соседних связывающихся атомах противоположных зарядов, то такие связи называют семиполярными связями. Для их обозначения применяют черточки с зарядами или однонаправленные (от донора к акцептору) стрелки. Как и образование, разрыв химической связи может осуществляться по двум механизмам.

1) *Гомолитический разрыв* происходит таким образом, что у каждого из ранее связанных атомов остается по одному электрону. При этом образуются радикалы.



2) *Гетероциклический разрыв* приводит к образованию двух противоположно заряженных ионов, электронная пара сохраняется при разрыве связи при одном, как правило, более электроотрицательном атоме.



Для органических соединений характерны σ - и π -ковалентные связи. σ -связь образуется в результате осевого перекрывания АО или перекрывания по линии, соединяющей центры связывающихся атомов. Схемы образования σ -связей при перекрывании двух s -АО, s - и p -АО, двух p -АО представлены на рис. 4.

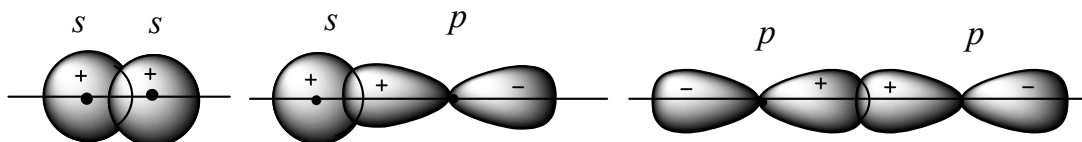


Рис. 4. Схемы образования σ -связей

π -связь — это связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных p -АО с максимальным перекрыванием над и под плоскостью σ -связей (рис. 5).

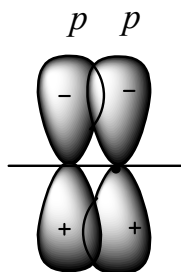


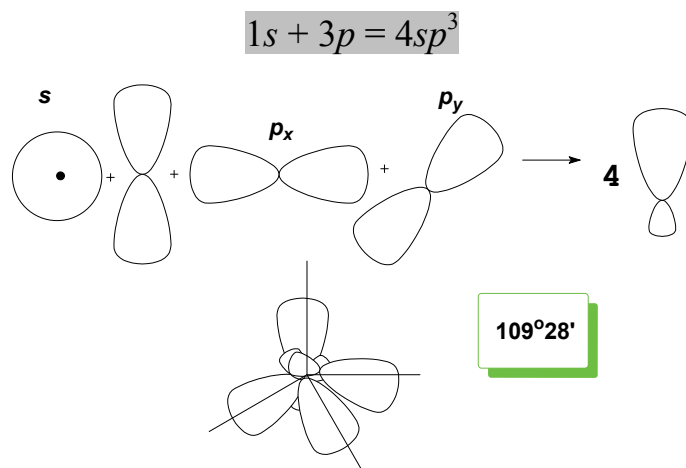
Рис. 5. Схема образования π -связей

π -связь менее прочна, чем σ -связь, и ее электроны могут легче отрываться от атома. Если два атома связаны одинарной связью, то эта связь всегда σ -связь. При образовании двойной или тройной связи между двумя атомами первой образуется σ -связь, затем — π -связи.

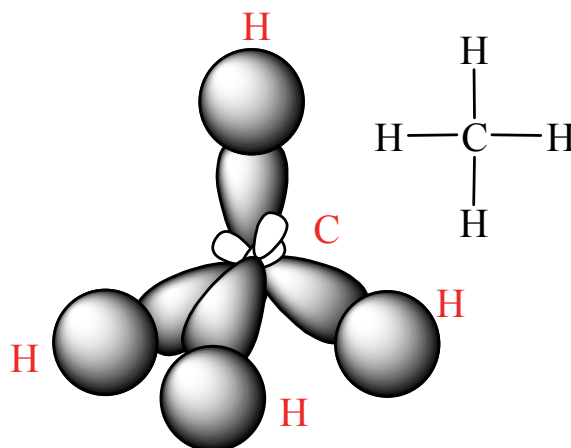
В органических соединениях атом углерода образует σ -связи гибридными АО. Под *гибридизацией* понимают смешение валентных орбиталей и выравнивание их по форме и энергии. Четыре валентные орбитали атома C $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ могут быть заменены набором из

определенного числа эквивалентных гибридных АО. В зависимости от комбинации гибридных и негибризованных орбиталей атом С может находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизации.

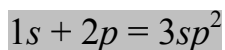
Если атом углерода образует четыре σ -связи, то они равноценны, поскольку образуются при смешении четырех атомных орбиталей атома С (sp^3 -гибридизация).



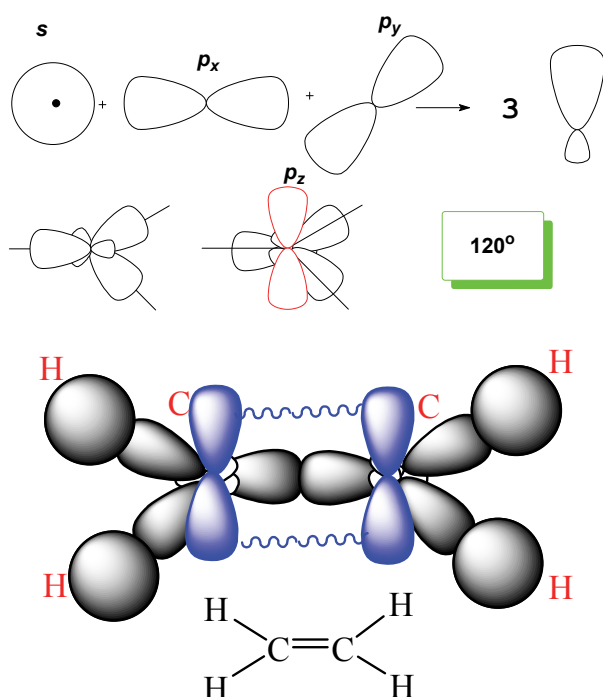
Использование sp^3 -гибридных орбиталей в связывании атома С с четырьмя атомами Н при образовании молекулы CH_4 приводит к возникновению более прочных σ -связей С–Н. Метан представляет собой идеальный тетраэдр с углом Н–С–Н, равным $109^\circ 28'$. Такая геометрия молекулы обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими электронными парами.



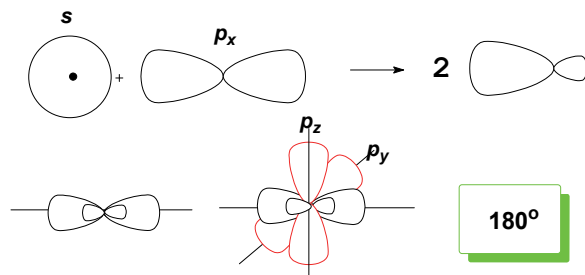
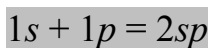
В этилене каждый из атомов С связан не с четырьмя, а только с тремя другими атомами. В этом случае электронное строение молекулы описывается с привлечением разнообразных представлений об sp^2 -гибридизации.



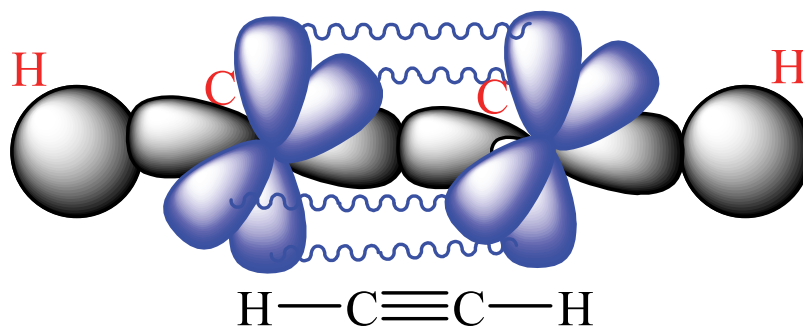
Три sp^2 -гибридные орбитали, образовавшиеся из одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей, лежат в одной плоскости под углом 120° . В этилене σ -связь С–С образуется при перекрывании гибридных орбиталей вдоль их осей. Две оставшиеся sp^2 -орбитали каждого из атомов С перекрываются с s -орбиталями атомов Н с образованием четырех σ -связей С–Н. Негибридизованные $2p$ -АО располагаются под прямым углом к плоскости σ -связей, перекрываясь над и под нею с образованием π -связи.



В алкинах каждый атом углерода тройной связи $C\equiv C$ может быть связан еще с двумя. В ацетилене оба атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации. Гибридные орбитали расположены на одной прямой под углом 180° .



При образовании тройной связи гибридные орбитали атомов углерода участвуют в построении σ -связи. Две негибридизованные p -орбитали каждого из двух атомов углерода параллельны друг другу и могут перекрываться попарно с образованием двух π -связей, расположенных в перпендикулярных плоскостях.

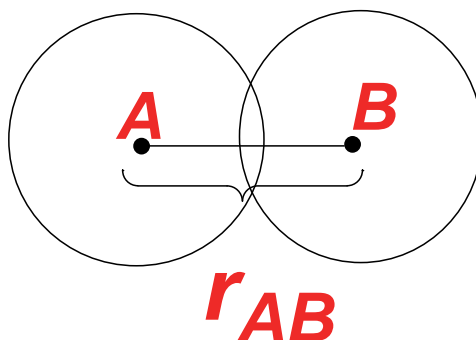


2. Параметры ковалентной связи. Водородные связи

Ковалентная связь характеризуется: длиной, энергией, полярностью, поляризуемостью и направленностью.

Длина связи — равновесное расстояние между центрами ядер атомов, образующих связь. Половина длины ковалентной связи между одинаковыми атомами в молекуле называется *ковалентным радиусом*.

В общем случае длина связи равна сумме ковалентных радиусов атомов, составляющих связь.



Длины некоторых связей представлены в табл. 7. Длины связей с участием атома С зависят от его состояния гибридизации. Одинарные С—С связи имеют тенденцию к уменьшению длины с увеличением доли s -характера гибридной орбитали.

При увеличении кратности связей между атомами их длина всегда уменьшается.

Длина, энергия, полярность, поляризуемость некоторых ковалентных связей

Вид связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Дипольный момент, Д	Молекулярная рефракция
C–H	0,109	415	0,4	1,7
C–C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C–O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
O–H	0,096	465	1,5	1,7

Энергия связи — энергия, которая затрачивается на разрыв химической связи (или выделяется при ее образовании). Энергия, необходимая для гомолитического разрыва отдельной связи на составляющие связи называется *энергией диссоциации* (E_d). Энергия служит мерой прочности связи: при больших ее значениях связь устойчивее.

Двойные связи прочнее, чем соответствующие одинарные связи, но прочность их не вдвое больше. Это означает, что σ -связь прочнее π -связи. Энергии связи могут заметно изменяться в зависимости от факторов, связанных со структурой молекулы.

Энергия связи C–H для первичного, вторичного и третичного атомов углерода неодинакова и уменьшается при переходе от $C_{\text{перв.}}-H$ к $C_{\text{трет.}}-H$.

Направленность химической связи определяется гибридным состоянием атомов, участвующих в ее образовании. Углы между двумя связями, имеющими общий атом, называются *валентными углами*. Эти углы в органических соединениях должны соответствовать состоянию гибридизации атома углерода.

Полярность связи — асимметрия распределения электронной плотности между атомами из-за различия электроотрицательности. Если атомы, образующие ковалентную связь, равноценны, то пара электронов в равной степени принадлежит обоим атомам. Большинство же ковалентных связей образовано неодинаковыми или неравноценными атомами, что приводит к смещению электронной плотности в сторону одного из них.

Чем больше *электроотрицательность* элемента, тем сильнее притяжение между ядром и внешними электронами в атоме (табл. 8).

Шкала электроотрицательности по Полингу

F	O	N	Cl	Br	I	C	S	H	P	Si	Mg	Li	Na
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	2,1	1,8	1,2	1,0	0,9

Электроотрицательность атома углерода зависит от его гибридного состояния и определяется долей s -орбитали в гибридной орбитали С-атома: sp^3 — 2,51; sp^2 — 2,59; sp — 2,75.

Разность электроотрицательностей (РЭО) связанных атомов разных элементов служит мерой полярности связи между ними (рис. 6)

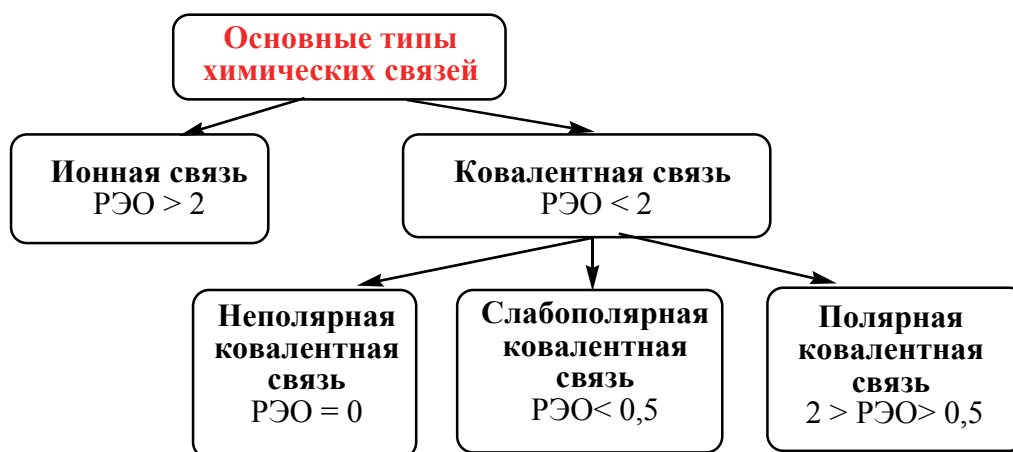
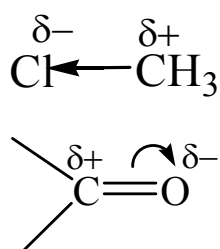


Рис. 6. Разность электроотрицательностей связанных атомов

Ковалентные связи С–С являются неполярными. Кроме них как неполярные рассматривают также связи С–Н в углеводородах, хотя последние следует рассматривать как малополярные (РЭО для связи С–Н $2,5_{(C)} - 2,1_{(H)} = 0,4$; дипольный момент 0,2 D).

Связи, образованные разными по электроотрицательности атомами, будут полярными. Для обозначения полярности связи используют символы.



Неравномерное распределение электронной плотности полярной ковалентной связи создает разделение зарядов, характеризующееся *дипольным моментом* μ , который выражается в Дебаях ($1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Дипольный момент μ представляет функцию длины связи (r) и заряда (q) на связанных атомах.

$$\mu = q \cdot r$$

Значения дипольных моментов некоторых связей представлены в табл. 7.

Поляризуемость связи — способность изменять свою полярность под действием внешнего поля (как правило, реагента).

Поляризуемость связей в молекуле оценивают величиной молекулярной рефракции (MR_D , см^3), определяемой экспериментально на основании таких физических констант органических соединений, как показатель преломления n_D^{20} и плотность d .

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

где $n = n_D^{20}$ — показатель преломления, d — плотность, M — молекулярная масса. MR_D является суммой атомных рефракций (AR) или рефракцией связей (R), т. е. представляет собой аддитивную величину (измеряется в см^3). Значения AR сведены в справочные таблицы и могут использоваться для расчета MR_D .

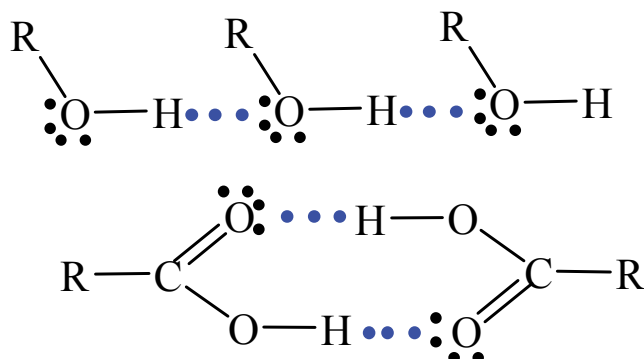
$$MR_D = \sum AR.$$

Поляризуемость связи растет с увеличением размеров атомов (электронных оболочек), образующих связь (табл. 7). Легче поляризуются связи, максимальная электронная плотность которых располагается дальше от ядер связываемых атомов. π -Связи более поляризуемы, чем σ -связи. Поляризуемость в значительной степени определяет реакционную способность молекул.

Водородные связи. Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (F, O, N, Cl), способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой другого сильно электроотрицательного атома другой или этой же молекулы с образованием дополнительной слабой связи, называемой *водородной связью*. Энергия этого взаимодействия находится в интервале 10–40 кДж/моль. В органических веществах эти связи возникают между функциональными

группами, содержащими кислые протоны, и атомами, имеющими неподеленные электронные пары.

Примеры межмолекулярных водородных связей.

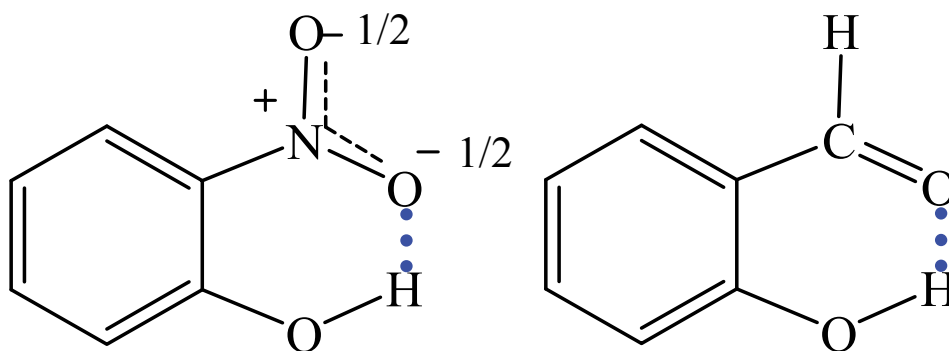


Водородная связь играет важную роль в проявлении многих физических и химических свойств молекул. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию многих соединений, таких как спирты, карбоновые кислоты, что приводит к аномально высоким температурам их кипения.

Сольватация посредством водородных связей с растворителем способствует повышению растворимости ряда веществ. Водородные связи вносят также вклад в стабилизацию всех образующихся в растворах ионов.

Внутримолекулярные водородные связи образуются, если взаимодействующие функциональные группы расположены так, что возможно замыкание шестичленного или пятичленного циклов.

Примеры внутримолекулярных водородных связей представлены на схеме ниже.



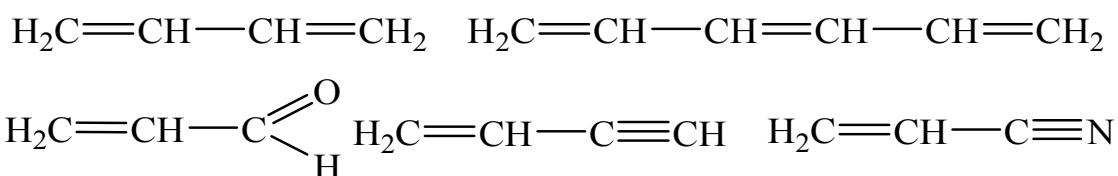
Водородные связи играют важнейшую роль в формировании пространственной структуры белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, а также в протекании ряда биохимических процессов.

3. Делокализованные связи

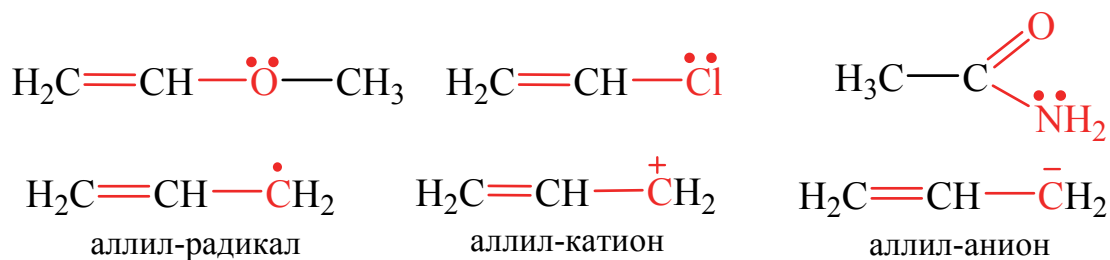
3.1. Типы сопряженных систем (π, π -, p, π -). При образовании ковалентной связи между двумя атомами связывающая МО является двухцентровой и двухэлектронной и называется *локализованной* МО.

Если же одна или более связывающих орбиталей охватывают три или большее число ядер, то в этом случае речь идет о *делокализованной* связи. *Делокализованная связь* — это ковалентная связь, МО которой охватывают более двух атомов. Делокализованные связи реализуются в соединениях, содержащих открытые или замкнутые системы сопряжения. *Сопряжение* — это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибризованных p -орбиталей нескольких атомов.

В случае, когда делокализованные МО принадлежат двум и более π -связям, тип сопряжения называют π, π -сопряжением. Примеры π, π -сопряженных систем представлены ниже.

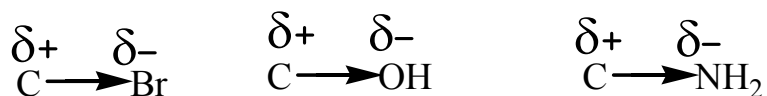


Среди соединений, содержащих замкнутую π, π -сопряженную систему, наибольший интерес представляют ароматические соединения, в частности бензол. Если в сопряжении участвует π -связь и соседний атом с p -орбиталью, такой тип сопряжения называют p, π -сопряжением (n, π -сопряжением).

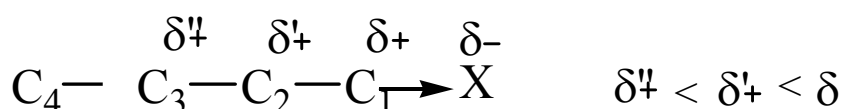


3.2. Электронные смещения в молекулах органических соединений. Индуктивный и мезомерный эффекты. Составляющие молекулу атомы испытывают взаимное влияние, передающееся с помощью электронных и пространственных эффектов. Если, например, С-атом связан с более электроотрицательным атомом — азотом, кислородом или галогенами, то на нем возникает дефицит электрон-

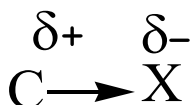
ной плотности, обозначаемый « δ^+ », а на гетероатоме – избыток электронной плотности, обозначаемый « δ^- ».



Полярность одной связи передается по механизму электростатической индукции по цепи σ -связей, что и обуславливает, так называемый, индуктивный эффект (I-эффект). Передача происходит с постепенным затуханием и через три-четыре связи уже не проявляется.



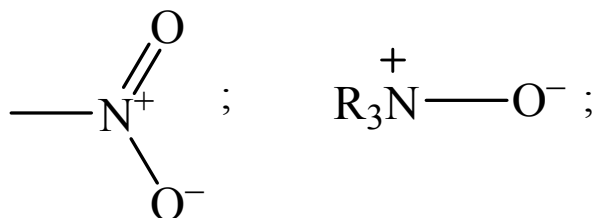
Графически индуктивный эффект изображают знаком \rightarrow по линии ковалентной связи, острием направленным в сторону более электроотрицательного атома. Направление индуктивного эффекта заместителя качественно оценивают, сравнивая его влияние на электронное облако связи с практически неполярной связью C-H и полагая, что I-эффект атома водорода равен нулю. Если заместители смещают электронную плотность σ -связей к себе сильнее, чем атом водорода, то они проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект). Такие заместители снижают электронную плотность в системе σ -связей, и их называют *электроноакцепторными*.



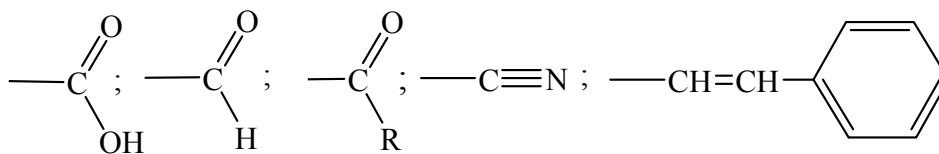
$-I$ -эффект проявляют:

а) электроотрицательные атомы и группы: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; OH, NH_2 и другие;

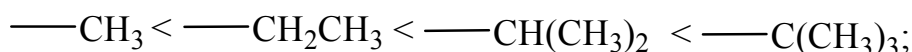
б) группы с семиполярными связями:



в) ониевые и катионные заместители:


$$\begin{array}{cc} \delta^- & \delta^+ \\ \text{C} & \leftarrow \text{X} \end{array}$$

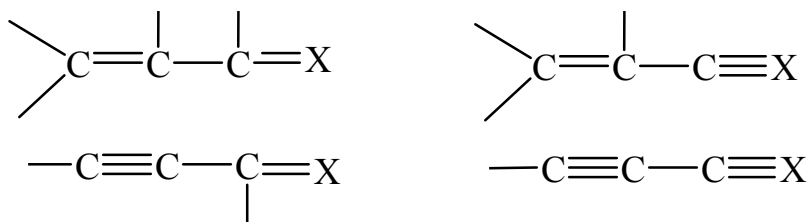
а) алкильные группы:


$$-\bar{\text{O}}; \quad -\bar{\text{NR}}.$$

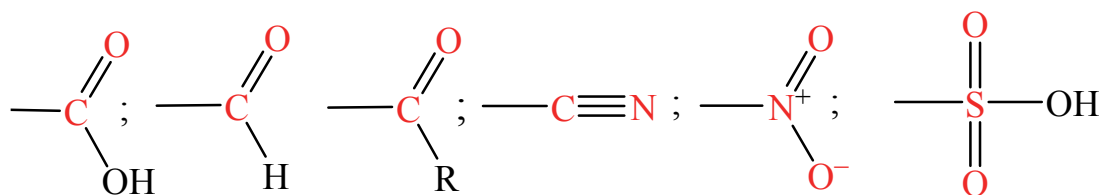
Заместители, которые смещают электронную плотность в сопряженной системе к себе, проявляют *отрицательный мезомерный эффект* ($-M$ -эффект) и являются электроноакцепторными.

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \quad \text{H}_2\text{C}^{\delta+}=\text{CH}=\text{CH}=\text{O}^{\delta-}$$

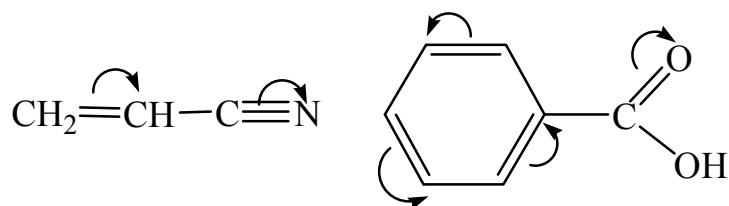
– М-эффект проявляется в несимметричных π, π -сопряженных системах.



Группы, обладающие –М-эффектом:

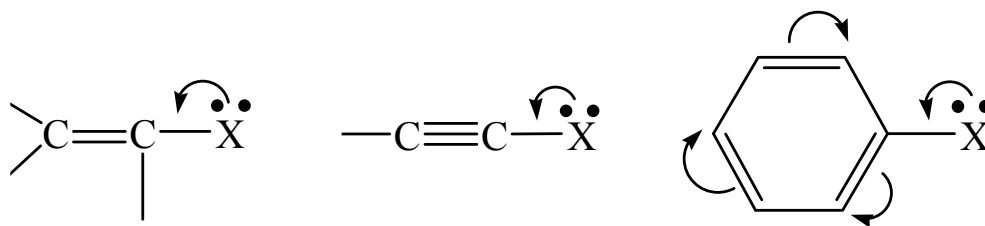


Красным отмечены атомы, входящие в образование системы делокализованных связей.

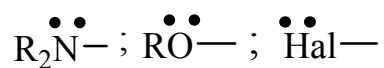


Заместители, смещающие электронную плотность *от себя в сторону сопряженной системы*, проявляют *положительный мезомерный эффект* (+М-эффект). К ним относятся заместители, содержащие гетероатом с неподеленной парой электронов или имеющие отрицательный заряд. Эти заместители являются *электронодонорными* и за счет включения в состав сопряженной системы своей пары электронов создают избыточность электронной плотности в цепи сопряжения.

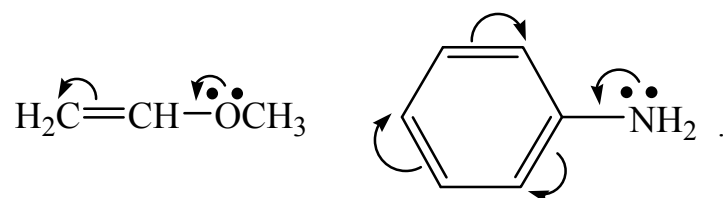
+М-эффект проявляется в p, π -сопряженных системах.



Группы, обладающие +M-эффектом.



Например:



Чтобы установить, имеется ли M-эффект необходимо выделить в молекуле сопряженную систему связей. Если система симметрична — M-эффекта нет; если имеется *p,π*-сопряженная система, то имеется +M-эффект, а если несимметричная *π,π*-сопряженная система, то −M-эффект.

ЛЕКЦИЯ 3

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

План лекции.

1. Основные понятия, классификация реагентов.
2. Типы органических реакций и их механизмы.
3. Кислоты и основания. Общие положения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури и теории Льюиса.

1. Основные понятия, классификация реагентов

Химическая реакция — взаимодействие молекул, при котором в рассматриваемой системе происходит перераспределение атомов и атомных групп между молекулами, т. е. разрыв старых и образование новых связей.

Реакционным центром называют атом или группу атомов, участвующих в разрыве или образовании связей. Способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью характеризует его *реакционную способность*, которая всегда рассматривается по отношению к конкретному партнеру реакции.

Исходные соединения в органических реакциях называют реагентами, а образующиеся вещества — продуктами. Для удобства принято одно из реагирующих веществ называть атакующим реагентом, а другое — субстратом.

Субстрат — одно из реагирующих веществ, имеющее, как правило, более сложное строение, которое рассматривается в качестве объекта превращения и содержит реакционный центр, чаще всего атом углерода. Как правило, субстратом обозначают ту молекулу, которая поставляет атом углерода для новой связи. *Реагент* — частица (радикал, ион, молекула), атакующая реакционный центр субстрата.

Понятия «субстрат» и «реагент» условны и во многих случаях их можно поменять местами.

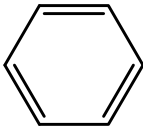
Классификация реагентов представлена в табл. 9. В реакциях, сопровождающихся гетеролитическим разрывом связи, реагент обычно либо отдает электронную пару субстрату, либо принимает ее.

Реагенты, которые отдают электронную пару называют *нуклеофилами*, а их реакции — *нуклеофильными*.

Электрофильные реагенты (электрофилы) — реагенты, которые принимают электронную пару для образования связи с субстратом. Их реакции называют *электрофильными*.

Таблица 9

Классификация реагентов

Радикалы $R\cdot$ — частицы со свободными электронами	Электрофилы E^+ — частицы с вакантной орбиталью	Нуклеофилы Nu^- — частицы со свободными электронными парами
1. Атомы: $F\cdot, Cl\cdot, Br\cdot, I\cdot, H\cdot$. 2. Группы атомов (частицы) с неспаренным электроном: $\cdot NO_2, \cdot CH_3, \cdot OOR, \cdot OH, \cdot R$ др.	1. Катионы: $Cl^+, Br^+, ^+NO_2$ и др. 2. Нейтральные электрофилы: $\square AlCl_3, \square BF_3, \square SNCl_4, SO_3$ и др.	1. Анионы: $\ominus RO, \ominus Br, \ominus Cl, \ominus HO, \ominus H, \ominus NC$ и др. 2. Нейтральные нуклеофилы: $\cdot\ddot{N}H_3, H_2\ddot{O}, CH_3\ddot{O}H$ и др. 3. Доноры π -электронов: $CH_2=CH_2$,  и др.

При расщеплении молекулы субстрата часть ее, не содержащую атома углерода, называют *уходящей группой*. Уходящую с электронной парой группу называют *нуклеофугом*, а группу, уходящую без электронной пары, — *электрофугом*.

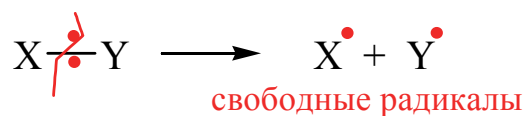
При гомолитическом разрыве связи реагент предоставляет субстрату неспаренный электрон для образования связи, т. е. является *радикалом* или *атомом*.

2. Типы органических реакций и их механизмы

2.1. Классификация органических реакций. Проводится по различным признакам: характеру разрыва связей; типу превращения субстрата; типу активирования; числу частиц, принимающих участие в стадии, определяющей скорость.

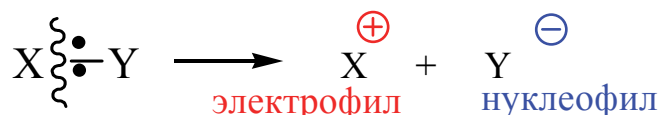
По характеру разрыва связей реакции подразделяют на *радикальные*, *ионные* и *согласованные*.

Гомолитическая (радикальная) реакция — реакция, протекающая с участием радикалов, которые образуются при гомолитическом разрыве связей. *Свободный радикал (радикал)* — частица, имеющая неспаренный валентный электрон.



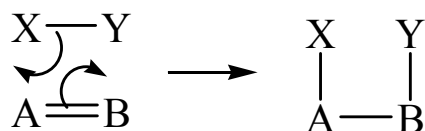
Гомолитические реакции характерны для неполярных реагентов, их протеканию способствует высокая температура, облучение УФ, присутствие перекисных соединений как инициаторов радикальных процессов.

Ионные реакции протекают при гетеролитическом разрыве связей. При этом образуются электрофильные и нуклеофильные частицы.



Ионные реакции характерны для полярных соединений, их протеканию способствуют полярные апротонные и протонные растворители и катализаторы, в качестве которых зачастую выступают кислоты или основания.

Согласованные (синхронные) реакции — реакции, в которых разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно без участия радикальных или ионных частиц. Такие реакции протекают через циклическое переходное состояние и обычно называются *перациклическими*.



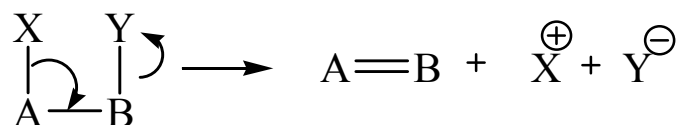
В зависимости от строения реагентов, участвующих в создании циклического переходного состояния, протеканию этих реакций способствуют или нагревание, или УФ облучение.

По типу превращения субстрата реакции делят на типы.

Реакции замещения (символ S от англ. substitution) — реакции, в которых атом либо группа атомов в субстрате замещается на другой атом либо группу атомов. Замещение в зависимости от атакующего реагента может быть радикальное, электрофильное или нуклеофильное и обозначается, соответственно, символами S_R , S_E и S_N .

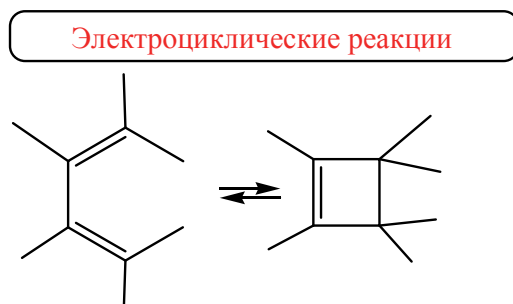
Реакции присоединения (символ A от англ. addition) — реакции, в которых реагент присоединяется по месту разрыва кратной связи субстрата. Эти реакции также могут происходить по радикальному или ионному механизмам и обозначаются как A_R , A_E или A_N .

Реакции отщепления, или элиминирования (символ *E* от англ. *elimination*), — реакции, в которых от субстрата отщепляется молекула или частица. По направлению обратны реакциям присоединения.



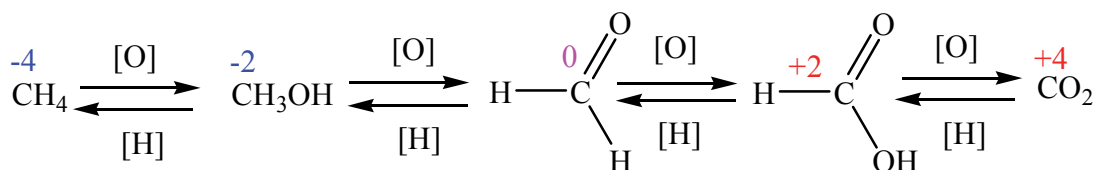
Эти реакции могут происходить либо по гетеролитическому, либо по согласованному механизму, а вот свободнорадикальное элиминирование наблюдается крайне редко. При гетеролитическом отщеплении группы X и Y могут уходить как последовательно, так и одновременно, при этом возможно их объединение.

Перициклические реакции — реакции, в которых образование новых связей происходит согласованно с перераспределением π -связей внутри циклического переходного состояния.



Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, в ходе которых меняется степень окисления у реакционного центра. Окисление органического соединения сопровождается переходом электронов от него к реагенту, а восстановление, наоборот, переходом электронов к органическому субстрату. Окисление органических соединений — это процесс удаления водорода с образованием кратной связи или связи с более электроотрицательным атомом. При восстановлении протекают обратные процессы.

Окислительно-восстановительный переход от метана к диоксиду углерода отражает последовательность окисления атома углерода в органических соединениях.



По типу активирования реакции разделяют на каталитические и некаталитические.

Некаталитические реакции протекают без участия катализатора. Они ускоряются при нагревании и называются *термическими*.

Каталитические реакции требуют присутствия катализатора. *Катализ* — явление, состоящее в том, что присутствие в системе какого-либо вещества (катализатора) вызывает или ускоряет протекание химической реакции.

Катализатор — вещество, которое участвует в химической реакции и увеличивает ее скорость, но при этом общее количество этого вещества не изменяется, т. е. катализатор остается в неизменном виде и количестве.

Гетерогенный катализ — процесс, в котором реакция протекает на поверхности раздела фаз, образуемой катализатором и реагентом.

Гомогенный катализ — процесс, в котором катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии и равномерно распределен во всем объеме жидкой или газовой фазы. Если в качестве катализатора выступает кислота, говорят о *кислотном катализе*, а если основание — об *основном катализе*.

Фотохимические реакции — реакции, инициируемые облучением светом. Для обозначения фотохимической активации реакции применяют обозначение $h\nu$.

По числу частиц, принимающих участие в стадии, определяющей скорость, органические реакции подразделяют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Молекулярность реакции характеризует число частиц, участвующих в элементарном акте или необходимых для образования переходного состояния.

3. Кислоты и основания. Общие положения протолитической теории Бренстеда-Лоури и Льюиса

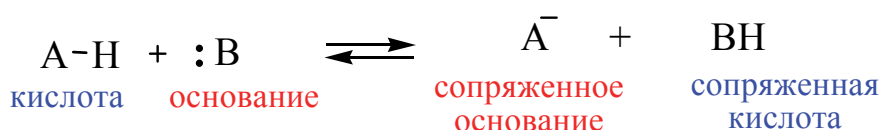
В органической химии существует несколько концепций кислот и оснований. Общепринятыми являются протолитическая теория Бренстеда-Лоури (1923 г.) и электронная теория Льюиса.

3.1. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури. В ней кислотность и основность связывают с переносом протона H^+ . *Кислота Бренстеда (протонная кислота)* — ион или нейтральная молекула, способная отдавать протон (донор протона) в химической реакции.

Основание Бренстеда — ион или нейтральная молекула, способная присоединять протон (акцептор протона).

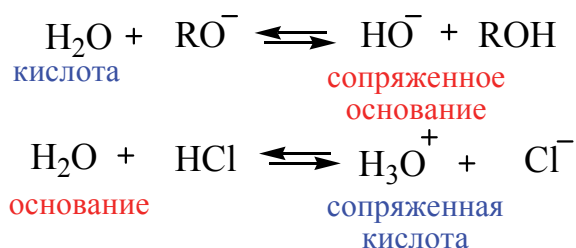
Кисотно-основное взаимодействие состоит в переносе протона от кислоты к основанию. Когда кислота отдает протон, оставшаяся частица сохраняет электронную пару и может снова захватить протон, поэтому она является основанием. Его называют *сопряженным основанием кислоты*. Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а основаниям — *сопряженные кислоты*.

В общем виде кислотно-основное взаимодействие описывается уравнением.



Кислота и основание образуют *сопряженную кислотно-основную пару*. Кислотные свойства проявляются в присутствии основания, основные — в присутствии кислоты. Кислота всегда имеет заряд, превышающий заряд сопряженного основания на +1.

Соединения, одновременно обладающие свойствами и основания, и кислоты, называются *амфотерными*.



По существу, большинство органических соединений можно рассматривать как потенциальные кислоты, потому что в них содержатся атомы водорода, связанные с другими более электроотрицательными атомами — O, S, N, C. Эти атомы, связанные с атомом водорода, называют *кислотным центром*. Органические кислоты классифицируют по кислотному центру как OH-, SH-, NH- и CH-кислоты. Кислотами могут быть не только нейтральные молекулы, но и положительно заряженные ионы.

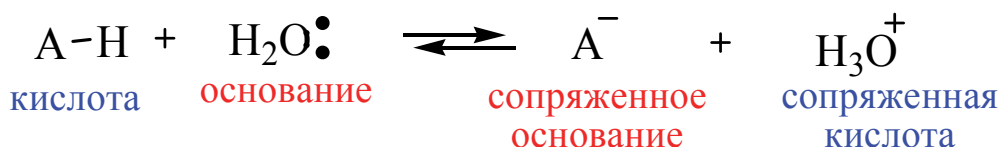
Органические основания как акцепторы протона должны иметь неподеленную электронную пару на гетероатоме или быть анионами. Основания, имеющие неподеленную пару электронов на гетероатоме, называют *n*-основаниями. Основания, у которых акцептором протона

являются π -электроны локализованной или делокализованной связи, называются π -основаниями.

Кислотность и основность веществ по Бренстеду-Лоури характеризуется количественно. Кислотные свойства кислоты А-Н можно выразить через константу равновесия K_p .

$$K_p = \frac{[\bar{A}] [\text{ВН}^+]}{[\text{АН}] [\text{В}]}$$

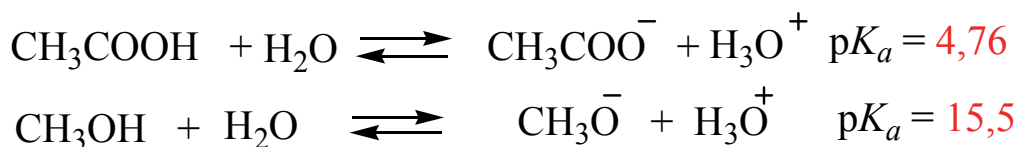
Константа равновесия K_p ионизации кислоты имеет постоянное значение только для конкретной системы и поэтому по отношению к определенному основанию существует своя шкала. Наиболее важной является ионизация кислот в водных растворах, где в качестве основания выступает вода.



Так как вода присутствует в большом избытке, то ее концентрация остается практически постоянной (55,5 моль/л). Это значение включают в константу равновесия и получают характеристику, называемую константой кислотности K_a . Чем больше значение K_a , тем сильнее кислота.

$$K_a = K_p [\text{Н}_2\text{О}] = \frac{[\bar{A}] [\text{Н}_3\text{О}^+]}{[\text{АН}]}$$

Значительно удобнее пользоваться значениями $pK_a = -\lg K_a$, при этом чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота.



Данные по кислотности некоторых представителей различных классов представлены в табл. 10. Кислоты с $pK_a > 7$ не изменяют цвет нейтральной индикаторной бумаги, а с $pK_a > 10$ не имеют кислого вкуса.

Таблица 10

Значения pK_a некоторых кислот Бренстеда по отношению к воде

Кислота	Формула	pK_a
<i>ОН-кислоты</i>		
Щавелевая	$(\text{COOH})_2$	1,23
Муравьиная	HCOOH	3,75
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,19
Уксусная	CH_3COOH	4,76
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	16,0
<i>NH-кислоты</i>		
Ацетамид	CH_3CONH_2	15,1
Аммиак	NH_3	33
<i>СН-кислоты</i>		
Нитрометан	CH_3NO_2	10,6
Ацетон	CH_3COCH_3	20
Ацетилен	C_2H_2	25
Бензол	C_6H_6	43
Метан	CH_4	48
<i>Неорганические кислоты</i>		
Хлорная кислота	HClO_4	-10
Серная кислота	H_2SO_4	-9
Соляная кислота	HCl	-7
Фосфорная кислота	H_3PO_4	2,1
Угльная кислота	H_2CO_3	6,4
Вода	H_2O	15,7

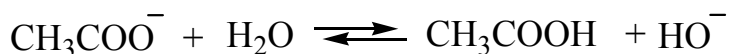
Сила кислоты зависит от стабильности сопряженного основания (аниона), образующегося из этой кислоты. Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота. Кислотность зависит от нескольких факторов, способствующих стабилизации аниона:

- электроотрицательности и поляризуемости атома, связанного с протоном: $\text{CH-кислота} < \text{NH-кислота} < \text{ОН-кислота}$;
 - степени делокализации (–)-заряда в анионе;
 - способности к сольватации (взаимодействию с растворителем).
- Чем меньше размер иона и чем больше локализован в нем заряд, тем лучше он сольватирован.

Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анион и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, наоборот, понижают ее.

Основность соединений в водном растворе характеризуют константой pK_b , которая связана с pK_a через ионное произведение воды:

$$pK_b = 14 - pK_a.$$



$$pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

Однако для характеристики основности чаще используют величину pK_a сопряженной основанию (:B) кислоты BH^+ , обозначаемую pK_{BH^+} . Это позволяет применять одну и ту же шкалу для характеристики ионизации как кислот, так и оснований. Чем больше величина pK_{BH^+} , тем сильнее основание (табл. 11).

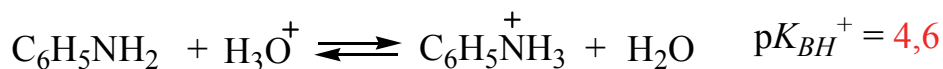


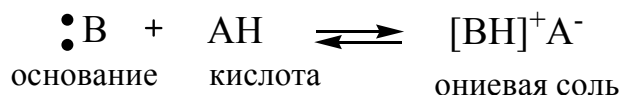
Таблица 11

**Значения pK_{BH^+}
+ некоторых оснований различных классов**

Название	Основание	Сопряженная кислота	pK_{BH^+}
<i>N-основания</i>			
Аммиак	NH_3	NH_4^+	9,25
Метиламин	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	10,6
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,7
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,8
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4,6
<i>O-основания</i>			
Вода	H_2O	H_3O^+	-1,7
Метанол	CH_3OH	CH_3OH_2^+	-2
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2^+$	-6
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$	$\text{CH}_3\text{C(OH)}^+\text{OH}$	-6

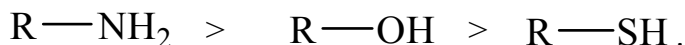
Среди оснований Бренстеда анионы по сравнению с нейтральными молекулами обычно обладают более выраженными основными свойствами: $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$; $\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{RO}^- > \text{ROH}$. Все эти анионы являются очень сильными основаниями. Основность убывает в ряду: анионы $>$ n -основания $>$ π -основания.

При присоединении протона к нейтральному основанию образуются солеобразные *ониевые* соединения (аммониевые, оксониевые, сульфониевые).



Сила основания определяется доступностью электронов гетероатома и стабильностью образующегося катиона. Чем стабильнее катион, тем сильнее основание.

Сила *n*-оснований с одинаковыми заместителями при гетероатоме уменьшается в порядке.



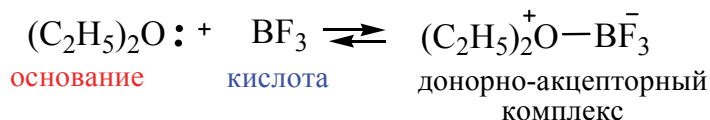
Электронодонорные заместители в радикале (R) повышают основность, а электроноакцепторные — наоборот, понижает.

3.2. Электронная теория Льюиса. Почти одновременно с Бренстедом Г. Льюис предложил более широкую теорию кислот и оснований, согласно которой кислотные-основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать пару электронов с образованием новой связи.

Кислоты Льюиса — акцепторы электронной пары, *основания Льюиса* — доноры электронной пары.

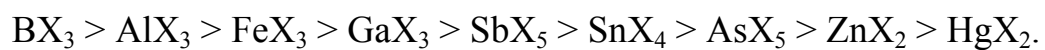
В обеих этих теориях понятия основания как донора электронной пары тождественны. Понятие же кислоты в теории Льюиса имеет более широкий смысл.

Кислотой считается любая частица с вакантной орбиталью, способная дополнить свою оболочку парой электронов. Кислотами в теории Льюиса являются протон H^+ , галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы, имеющих вакантную орбиталь на внешней оболочке (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2), соединения олова и серы (SnCl_4 , SO_3), способные принимать электронную пару.



К кислотам Льюиса относятся также катионы, например Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , карбокатионы R_3C^+ , катионы NO_2^+ , Br^+ и др.

Для кислот Льюиса сделано меньше количественных измерений относительной силы кислот и отсутствуют общие таблицы в отличие кислот Бренстеда. Предложена качественная оценка приблизительной кислотности кислот Льюиса типа MX_n (X-галоген).

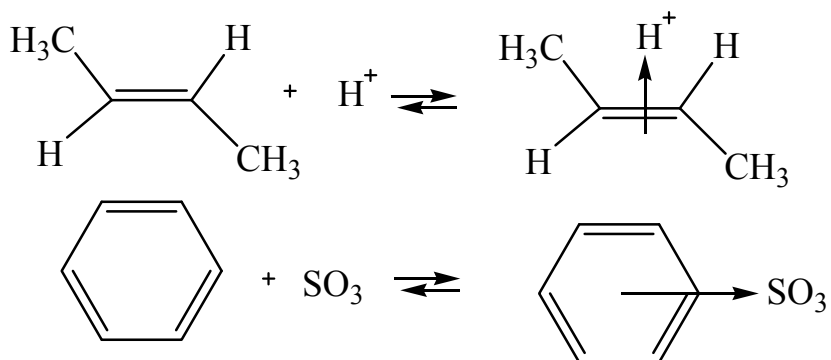


В гетероциклических реакциях кислоты Льюиса выступают в качестве электрофильных реагентов.

p-Основания Льюиса

Кислоты Льюиса

π -комплексы



ЛЕКЦИЯ 4

АЛКАНЫ

План лекции.

1. Ациклические насыщенные углеводороды.
2. Детонационные свойства углеводородов.
3. Природные источники насыщенных углеводородов.

1. Ациклические насыщенные углеводороды

Алканы являются наиболее простыми органическими соединениями, их молекулы построены только из атомов углерода и водорода, связанных друг с другом *простыми* (одинарными) связями. Насыщенные углеводороды широко распространены в природе и находят разнообразное практическое применение. Все остальные, более сложные по составу, органические вещества являются производными алканов и могут быть получены из них заменой атомов водорода на другие атомы или атомные группы. Возможно и обратное, т. е. превращение других веществ путем химических реакций в углеводороды. Насыщенные углеводороды в обычных условиях мало реакционноспособны и поэтому были так же названы парафинами (от лат. *parum affinis* — «недеятельные»). Общая формула для гомологов ряда метана имеет вид C_nH_{2n+2} , где $n = 1, 2, 3$ и т. д.

1.1. Физические свойства насыщенных углеводородов. Насыщенные углеводороды — бесцветные вещества, практически не растворимые в воде, с плотностью меньше 1. В зависимости от состава они имеют газообразное, жидкое или твердое агрегатное состояние. Температура кипения, плавления и плотность повышаются по мере увеличения массы молекулы.

Метан, этан, пропан и бутан при обычных условиях представляют собой газы; они почти не имеют запаха. Пентан и следующие за ним углеводороды (вплоть до $C_{16}H_{34}$) — жидкости с характерным бензиновым запахом и различной, постепенно снижающейся летучестью. Высшие насыщенные углеводороды — твердые нелетучие вещества, не имеющие запаха. $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$ углеводородов зависят не только от числа C-атомов в молекуле, но и от их строения.

Нормальные углеводороды кипят выше, чем углеводороды изостроения и, напротив, самую высокую $T_{\text{пл}}$ имеет изомер, цепь которого наиболее разветвлена.

Зависимость физических свойств изомерных углеводородов (пентанов) от строения

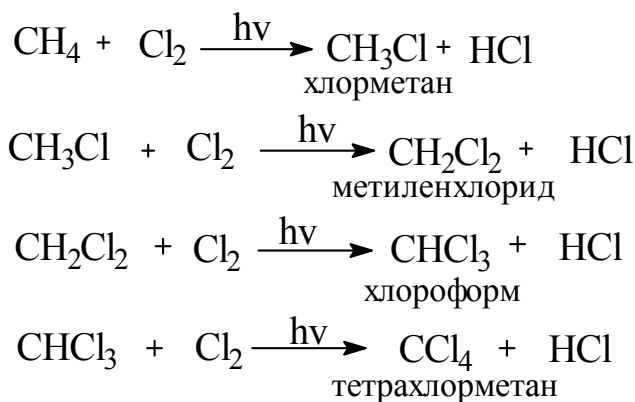
Название	Состав	Строение	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
<i>n</i> . пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	36,1	–129,8
2-метилбутан (изопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27,9	–159,9
2,2-диметил- пропан (неопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,5	–16,6

Отмеченные различия в свойствах углеводородов разного состава и строения используют при разделении их смесей, например, при перегонке нефти.

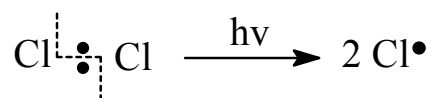
1.2. Химические свойства насыщенных углеводородов. Общая характеристика. Насыщенные (предельные) углеводороды — это вещества, трудно вступающие в реакции при обычных температурах. Алканы не способны к реакциям присоединения, но при определенных условиях они вступают в реакции замещения с разрывом С–Н-связей, в результате которых атомы водорода замещаются другими атомами или группами атомов, образуя производные углеводородов. При воздействии высоких температур или химических реагентов молекулы алканов способны разлагаться с разрушением углеродного скелета. Поскольку связи С–Н неполярны, их разрыв происходит по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов. Этому способствует высокая температура и/или ультрафиолетовое (УФ) облучение.

Реакции радикального замещения. Взаимодействие с галогенами. В обычных условиях хлор и бром реагируют с насыщенными углеводородами очень медленно. Если встряхивать жидкий предельный углеводород с бромной водой, то после расслаивания жидкостей углеводородный слой окрашивается в желтый или коричневый цвет, так как бром лучше растворим в углеводороде и переходит в него из водного слоя; однако окраска брома не исчезает, поскольку он практически не вступает в реакцию. Взаимодействие насыщенных углеводородов с хлором или бромом ускоряется при нагревании и, особенно, при действии света. Галоген постепенно замещает в молекулах алканов атомы водорода, образуя смеси галогенпроизводных углеводоро-

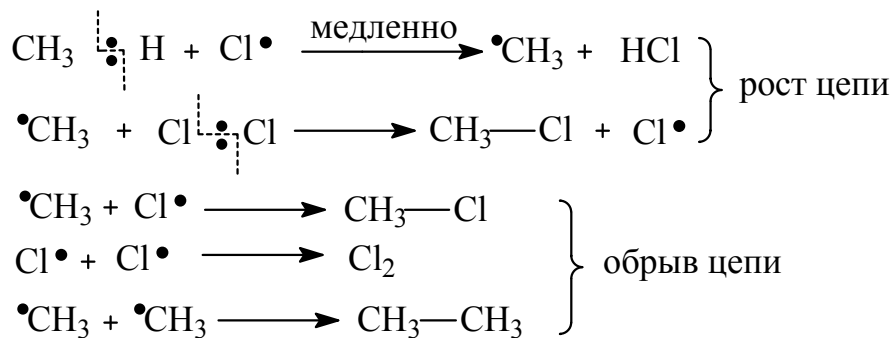
дов и выделяя галогеноводород. Например, при действии хлора на метан происходит постепенное замещение атомов водорода, и образуется смесь хлорпроизводных.



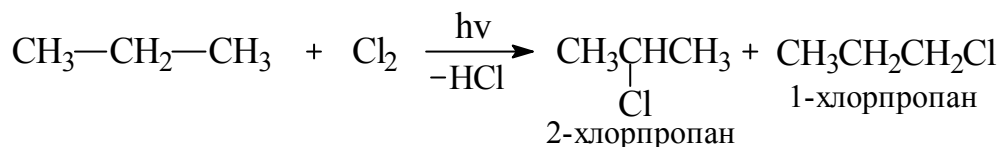
Реакция эта, как установил лауреат нобелевской премии Н. Н. Семенов, носит *радикально-цепной характер* и обозначается символом S_R . На первой стадии реакции происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала (атома), который называют зарождением, или инициированием, цепи.



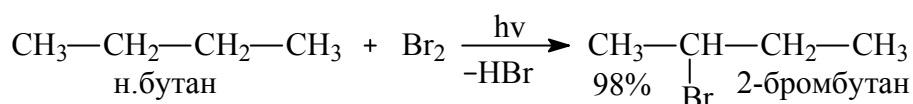
Затем атомы хлора при столкновении с молекулой углеводорода отрывают H-атом, образуя алкильные радикалы, которые отщепляют атом хлора от молекулы хлора с образованием галогеналкана и нового свободного радикала ($\text{Cl}\cdot$). Выделившийся $\text{Cl}\cdot$ снова вступает в реакцию с другой молекулой углеводорода, тем самым продолжая кинетическую цепь. Эта стадия, называемая *ростом цепи*, продолжается достаточно долго, пока не произойдет *обрыв цепи* — любая реакция с потерей радикальных свойств.



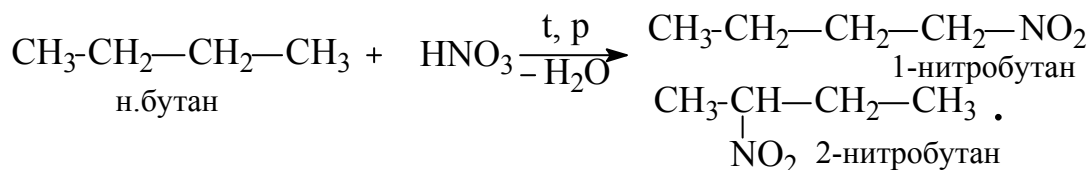
При прямом галогенировании более сложных углеводородов замещение водорода может происходить у различных углеродных атомов. Например, уже при хлорировании пропана реакция протекает по двум направлениям — образуется смесь двух галогеналкилов.



В этих реакциях легче всего замещается Н-атом, связанный с третичным С-атомом, труднее — Н-атом от вторичного С-атома и наиболее трудно — от С_{перв.}, что объясняют различной стабильностью образующихся алкильных радикалов. Третичные R[•] более стабильны, поэтому E_D связи С_{трет.}—Н ниже и, как следствие, выше скорость реакции замещения. Бромирование протекает более селективно, чем хлорирование, с образованием практически единственного продукта.



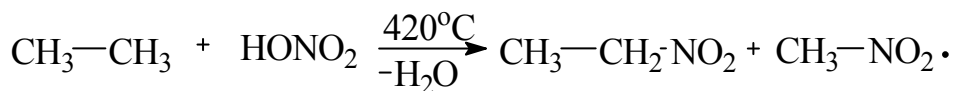
Реакция с азотной кислотой (реакция нитрования). Концентрированная HNO₃ при 20 °С не взаимодействует с алканами, а при нагревании окисляет их. В 1889 г. М. И. Коновалов показал, что алканы можно нитровать, но разбавленной азотной кислотой при нагревании и под давлением. В этих условиях происходит замещение водорода в молекуле углеводорода на остаток азотной кислоты — NO₂ (нитрогруппу).



Как и галогенирование, реакция нитрования протекает *региоселективно* — легче замещается Н-атом при С_{втор.}-атоме, что приводит к большему выходу 2-нитробутана.

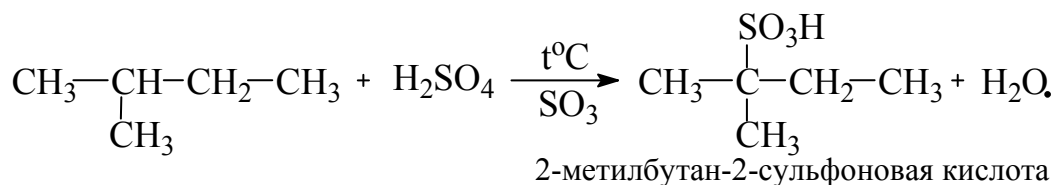
Позже был разработан способ нитрование насыщенных углеводородов в газовой фазе, при котором пары алкана взаимодействуют с парами азотной кислоты. Реакция сопровождается крекингом угле-

водородов, в результате чего образуется смесь мононитропроизводных. Так, при нитровании этана образуются нитроэтан и нитрометан.



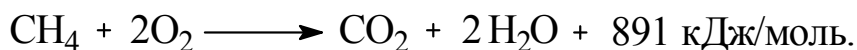
Нитросоединения алканов — бесцветные жидкости, не растворимые в воде, со слабым эфирным запахом.

Реакция с серной кислотой (реакция сульфирования). На холоде даже дымящаяся серная кислота (олеум) не действует на предельные углеводороды, но при высокой температуре она может их окислять. При температуре 100 °С разветвленные алканы реагируют с олеумом, образуя продукт замещения водорода при C_{трет.} на остаток серной кислоты — SO₂OH (сульфогруппу), называемый *алкансульфоновыми кислотами*.

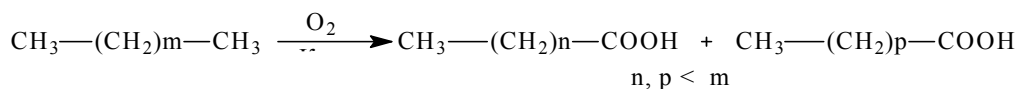


Сульфокислоты предельных углеводородов с цепью из 8-20 атомов углерода нашли применение для получения детергентов — синтетических моющих средств.

Действие окислителей. При низких температурах предельные углеводороды устойчивы даже к действию сильных окислителей. Так, например, раствор KMnO₄ или хромовая смесь (K₂Cr₂O₇+H₂SO₄) при 20 °С не окисляют предельные углеводороды и при действии на них не изменяют своей окраски. При высоких температурах под действием кислорода воздуха алканы воспламеняются и сгорают с образованием CO₂ и H₂O, выделяя большое количество тепла. На этом основано применение их в качестве топлива.



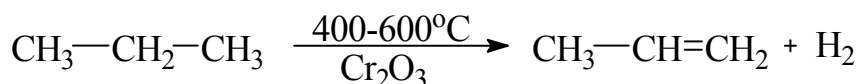
При сгорании 1 кг метана выделяется 55 000 кДж тепла. В настоящее время разработаны способы окисления углеводородов кислородом воздуха при низких температурах на катализаторах. Из керосиновой фракции нефти путем окисления удастся получить смеси высших жирных кислот, что можно представить схемой.



Окисление сопровождается разрывом углеродных цепей, поэтому образующиеся кислоты содержат меньше С-атомов, чем исходные углеводороды. Этот процесс имеет большое значение, так как высшие жирные кислоты используют для приготовления свечей и разнообразных моющих средств.

Крекинг углеводородов. При высоких температурах (450–550 °С) без доступа воздуха углеводороды распадаются с разрывом углеродных цепей и образованием более простых алканов и непредельных углеводородов. Такой процесс называют *крекингом* (расщеплением). Разложение углеводородов при температурах 800 °С и выше приводит к образованию простейших газообразных углеводородов; кроме того, при этом происходит замыкание углеродных цепей в циклы и образуются ароматические углеводороды. Этот процесс называют *пиролизом*. Применением в процессах крекинга и пиролиза специальных катализаторов и давления удается регулировать эти процессы и получать необходимые продукты.

Реакция дегидрирования. Заключается в отщеплении от молекул алканов водорода и приводит к образованию непредельных и циклических углеводородов. Она имеет большое промышленное значение. Дегидрирование алканов требует присутствия гетерофазного катализатора — Cr₂O₃, Pt, Pd, Ni. Образование пропилена:

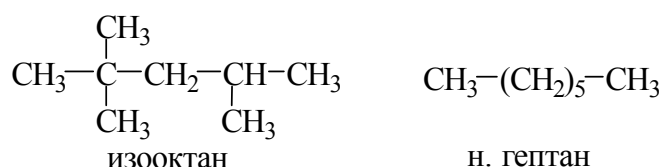


2. Детонационные свойства углеводородов

2.1. Октановое число. Алканы входят в состав бензинов, используемых как горючее для двигателей внутреннего сгорания. В цилиндре двигателя пары горючего подвергаются максимальному сжатию; при воспламенении входящие в его состав углеводороды мгновенно разлагаются со взрывом, образуя продукты полного сгорания (CO₂, пары H₂O).

Однако этот процесс может сопровождаться, так называемой, *детонацией*, то есть преждевременным взрывом горючего до достижения максимального сжатия. При детонации происходит неполное сго-

вание (с образованием С, СО, Н₂ и низших углеводородов), энергия топлива используется не полностью, нарушается ритм работы двигателя. Выяснено, что детонационные свойства углеводородов зависят от их строения: чем больше разветвлена цепь углеводорода, т. е. чем больше в его молекуле третичных и четвертичных углеродных атомов, тем меньше он склонен к детонации и тем выше его качество как горючего; нормальные углеводороды наиболее склонны к детонации. Так, высокими антидетонационными свойствами обладает входящий в состав бензинов углеводород 2,2,4-триметилпентан (изооктан); крайне склонен к детонации н-гептан. Из изооктана и н-гептана готовят стандартные смеси, с детонационными свойствами которых сравнивают аналогичные свойства различных сортов бензина, которые характеризуют, так называемым, октановым числом (о.ч.). О. ч. горючего, равное 85, означает, что оно по детонационным свойствам подобно смеси, содержащей 85% изооктана и 15% н-гептана.



Высококачественное горючее для авиационных и автомобильных моторов должно иметь о. ч. выше 90, то есть высокооктановые бензины должны быть богаты углеводородами с разветвленной углеродной цепью. Антидетонационные свойства бензинов могут быть повышены добавлением к ним различных веществ (антидетонаторов), например тетраэтилсвинца (C₂H₅)₄Pb, соли марганца.

2.2. Цетановое число. Совершенно иные требования предъявляются к дизельному топливу. В этом случае горючее впрыскивается в камеру с нагретым воздухом и должно сгореть со взрывом. Поэтому здесь способность к воспламенению играет положительную роль. Идеальным топливом для дизелей является *н-цетан* (н-гексадекан) с цетановым числом 100; эталоном наиболее плохого дизельного топлива является β-метилнафталин (цетановое число 0).



В качестве дизельного горючего особенно пригодны средние фракции нефтей, кипящие в пределах 230–290 °С. Для повышения

способности дизельных масел к воспламенению к ним добавляют органические нитросоединения в качестве так называемых ускорителей зажигания.

3. Природные источники насыщенных углеводородов

Каждый класс органических веществ, в том числе предельные углеводороды, характеризуется рядом общих методов синтеза. Последние позволяют судить о связи соединений данного класса с веществом других классов и о путях их взаимных превращений. Кроме того, синтез веществ из других соединений, строение которых известно, служит одним из лучших способов доказательства строения этого вещества. Основное количество алканов используют в виде их смесей и получают из природных ископаемых — нефти, газа, сланцев, горного воска.

Природные горючие газы представляют собой смеси газообразных углеводородов; они содержатся в земной коре, образуя иногда огромные газовые месторождения. Кроме того, горючие газы сопутствуют нефти (природный нефтяной газ) и часто в больших количествах выделяются из скважин в процессе нефтедобычи (попутный нефтяной газ). Главная составная часть природных газов — метан. Нефтяной газ наряду с метаном содержит этан, пропан, бутан и изобутан.

Природный газ — дешевое и эффективное топливо, используется как в промышленности, так и в быту, а также ценное химическое сырье. Особенно перспективно использование для химической промышленности попутного нефтяного газа: содержащиеся в нем углеводороды являются исходными веществами для получения синтетического каучука, пластических масс и других материалов.

Нефть — *природное ископаемое*, представляющее собой сложную смесь органических веществ, главным образом углеводородов. Она является ценнейшим продуктом, с использованием которого связаны самые разнообразные отрасли хозяйства. Состав нефти неодинаков в различных месторождениях. Некоторые нефти содержат значительные количества ароматических углеводородов. Нефть состоит как из жидких, так и растворенных в ней твердых и газообразных углеводородов. При большом содержании газов нефть иногда под их давлением фонтанирует из буровых скважин.

Нефть — эффективное и дешевое топливо. Кроме того, она является наиболее ценным химическим сырьем, на основе которого полу-

чают синтетический каучук, пластмассы и т. д. Путем перегонки из нефти получают продукты различного назначения. Главный способ переработки нефти — *фракционирование* (перегонка), при котором (после предварительного удаления газов) выделяют следующие основные нефтепродукты.

- Бензин (сырой) (C_5 – C_{12}), $T_{\text{кип.}} = 40$ – 190 °C, плотность = $0,700$ – $0,780$ г/см³.

- Лигроин (смесь углеводородов C_7 – C_{13}), $T_{\text{кип.}} = 120$ – 235 °C, плотность = $0,785$ – $0,795$ г/см³. Применяется как наполнитель жидкостных приборов, экстрагент.

- Керосин (C_9 – C_{16}), $T_{\text{кип.}} = 200$ – 300 °C, плотность = $0,790$ – $0,846$ г/см³.

- Газойль (C_{15} – C_{20}), $T_{\text{кип.}} = 220$ – 450 °C, плотность = $0,820$ – $0,919$ г/см³.

- Нефтяные остатки (мазут).

Бензиновая фракция содержит углеводороды с 5–12 атомами углерода. Повторными разгонками из нее выделяют петролейный или нефтяной эфир ($T_{\text{кип.}} = 40$ – 70 °C), бензины различных назначений — авиационный, автомобильный ($T_{\text{кип.}} = 70$ – 120 °C) и др. Керосиновая фракция содержит углеводороды с 9–16 углеродными атомами, а нефтяные остатки (мазут) — смесь высших углеводородов.

Из мазута при температуре выше 300 °C отгоняется некоторое количество не разлагающихся при этой температуре продуктов, которые называют *соляровыми маслами* и применяют в качестве различных смазочных средств. Кроме того, из мазута путем очистки, перегонки под уменьшенным давлением или с водяным паром получают и такие ценные продукты, как *вазелин* и *парафин* (последний представляет собой смесь твердых углеводородов, которыми особенно богаты некоторые сорта нефти). Остаток после переработки мазута — так называемый гудрон — применяют для покрытия дорог.

Мазут используют и непосредственно в качестве топлива. Наиболее ценными для современной техники продуктами переработки нефти являются *бензины*. Однако при прямой перегонке из нефти получается не более 20% бензиновой фракции. Выход ее может быть увеличен до 60–80% при помощи крекинга высших нефтяных фракций. Первая установка по крекингу нефти была построена в 1891 г. в России инженером В. Г. Шуховым. Различают следующие основные типы крекинга:

- жидкофазный, при котором сырье (мазут) подается в печи крекинга в жидком виде;

- парофазный, когда сырье подается в виде паров;
- каталитический, при котором сырье разлагается на специальных катализаторах.

В зависимости от типа крекинга получают крекинг-бензины, отличающиеся по составу и имеющие различные назначения.

При крекинге наряду с жидкими бензиновыми углеводородами получают более простые газообразные, главным образом, непредельные углеводороды. Они образуют так называемые газы крекинга (до 25% от крекируемого нефтепродукта) и являются ценным промышленным источником непредельных углеводородов. Некоторое количество легкого бензина может быть получено путем сжатия из нефтяного газа, при этом содержащиеся в нем пары бензиновых углеводородов сгущаются, образуя газовый бензин.

Горный воск, или *озокерит*, представляет собой смесь твердых углеводородов. Запасы его найдены на острове Челекен в Каспийском море, Средней Азии, Краснодарском крае, Польше. Из озокерита выделяют твердое вещество *церезин* — заменитель воска.

ЛЕКЦИЯ 5

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

План лекции.

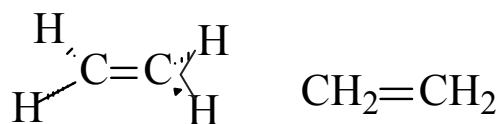
1. Алкены.
2. Алкадиены.
3. Алкины.

Непредельными, или *ненасыщенными*, углеводородами называют углеводороды, элементный состав которых характеризуется меньшим содержанием водорода по сравнению с предельными углеводородами, имеющими такое же число С-атомов. В непредельных углеводородах С-атом также четырехвалентен, но кроме одинарных связей, может образовывать между собой кратные (двойные или тройные) связи. Благодаря наличию кратных связей атомы углерода в непредельных углеводородах не до предела насыщены водородом; отсюда и возникло название — непредельные или ненасыщенные. В отличие от алканов, непредельные углеводороды проявляют высокую активность в химических реакциях и особенно склонны к реакциям присоединения.

1. Алкены (олефины)

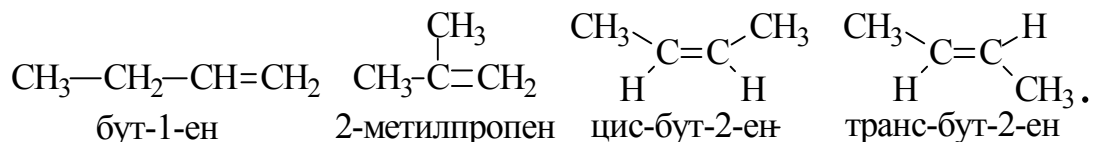
1.1. Гомология, изомерия и номенклатура алкенов. Алкенами (этиленовыми углеводородами или олефинами) называют непредельные углеводороды, в молекулах которых между С-атомами имеется одна двойная связь, то есть группировка $>C=C<$. Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд, состав каждого члена которого выражается общей эмпирической формулой C_nH_{2n} .

Родоначальником этого ряда является углеводород *этилен* состава C_2H_4 .



Оба углерода и все Н-атомы в этилене равноценны. Поэтому этилену соответствует один одновалентный радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$, называемый *винилом* (см. табл. 2).

Как и в ряду алканов, у этиленовых углеводородов, начиная с гомологов, содержащих четыре углеродных атома, проявляется изомерия. Однако алкены имеют больше изомеров, чем алканы с тем же числом углеродных атомов, так как кроме изомерии углеродного скелета для алкенов характерна изомерия положения двойной связи и геометрическая изомерия. Так, есть только два изомерных алкана состава C_4H_{10} — бутан и изобутан. Непредельных же углеводородов состава C_4H_8 существует четыре.



Двойная связь препятствует вращению связанных ею атомов вокруг линии связи. Поэтому строение молекул цис- и транс-бут-2-енов в пространстве зафиксировано; расстояние между метильными группами в каждой из них различно, и, следовательно, размеры этих молекул неодинаковы. Такое различие в пространственном строении приводит и к неодинаковым свойствам: так, цис-изомер имеет $T_{\text{пл}} = -138,9^\circ\text{C}$, а $T_{\text{кип}} = +3,5^\circ\text{C}$, а транс-изомер: $-105,5^\circ\text{C}$ и $+0,9^\circ\text{C}$ соответственно. Геометрическая изомерия возможна только в том случае, когда в алкене оба заместителя при каждом из С-атомов этиленовой группы различны. Например, для бутилена с двойной связью между первым и вторым углеродом геометрическая изомерия невозможна, так как в его молекуле при одном из ненасыщенных С-атомов находятся два одинаковых заместителя — водороды.

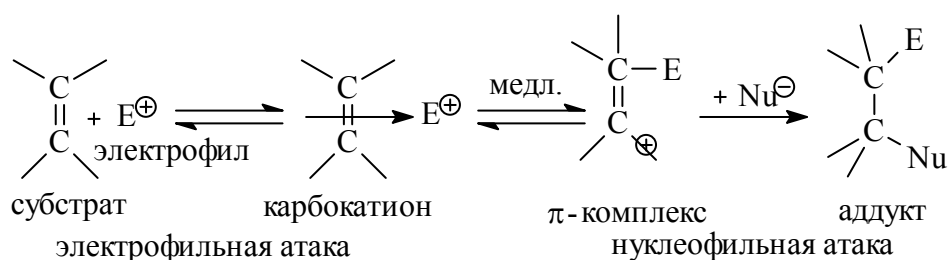
1.2. Физические свойства алкенов. Углеводороды ряда этилена — бесцветны. Температуры кипения и температуры плавления гомологов этилена нормального строения возрастают по мере увеличения в их составе числа углеродных атомов. Первые три гомолога (C_2 – C_4) — газы, начиная с амиленов (C_5H_{10}) и кончая углеводородами $C_{16}H_{32}$, — жидкости, высшие этиленовые углеводороды — твердые тела. Алкены не растворимы в воде, плотность их меньше 1, но несколько выше, чем алканов.

1.3. Химические свойства. В отличие от алканов для углеводородов ряда этилена характерны разнообразные реакции присоединения по двойной связи, которые идут значительно легче, чем реакции замещения Н-атома.

Все специфические особенности алкенов определяются характером двойной связи (см. разделы 1 и 2, лекции 2). π -связь менее проч-

ная, чем σ -связь, по месту ее разрыва происходит присоединение к С-атомам двух атомов или атомных групп. π - Электроны находятся вне плоскости молекулы, более доступны для атаки, нежели ядро С-атома, поэтому атаковать кратную связь могут только электрофилы. В связи с этим, для непредельных углеводородов наиболее типичны реакции электрофильного присоединения (A_E).

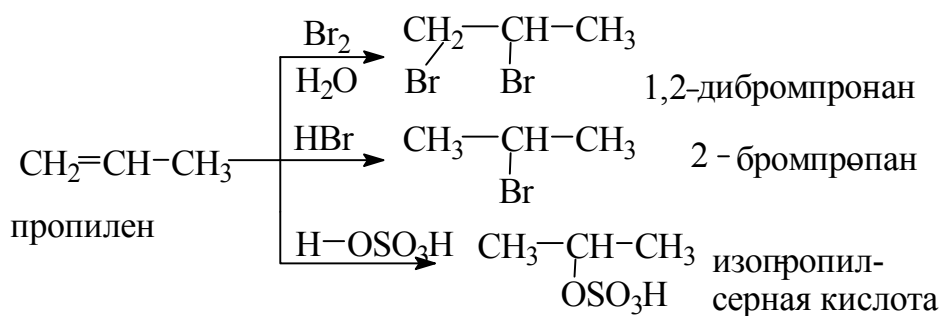
Реакции электрофильного присоединения. Классическими реакциями этого типа являются присоединение галогеноводородов, галогенов, серной и хлорноватистой кислот. Механизм A_E -реакции отражает следующая схема.



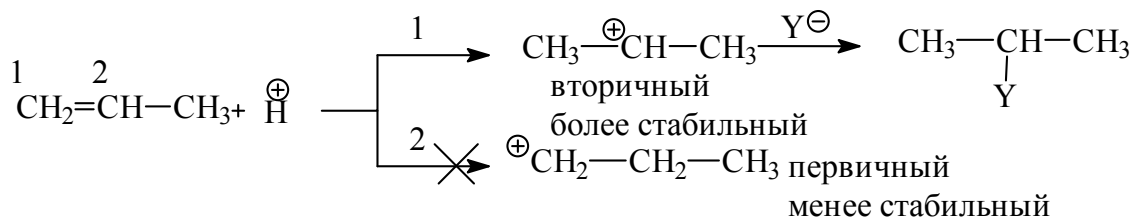
Вначале электрофил притягивается электронами кратной связи и образует молекулярный комплекс, в котором реагирующие вещества ориентированы определенным образом. При достижении энергии активации электрофил вытягивает пару π - электронов и за ее счет образует новую связь с С-атомом, при этом соседний атом углерода приобретает «+» заряд, то есть субстрат превращается в карбокатион.

Поскольку эта стадия наиболее энергозатратная, она протекает медленно и лимитирует скорость всей реакции. Карбокатион очень активен и быстро взаимодействует с любым нуклеофилом, находящимся в реакционной зоне, образуя продукт реакции.

Присоединение реагентов типа НУ к несимметричным углеводородам осуществляется так, что атом водорода реагента присоединяется преимущественно к наиболее гидрогенизированному С-атому с кратной связью (правило Марковникова).



Такое направление присоединения определяется относительной стабильностью карбокатионов, образующихся в лимитирующей стадии реакции.

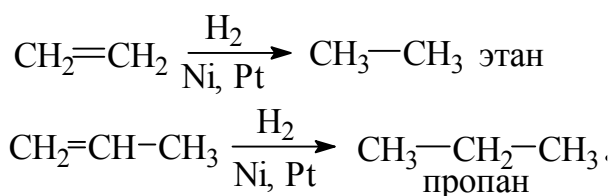


Вторичный карбокатион стабильнее первичного, поэтому он образуется быстрее, и реализуется именно это направление реакции. Правило Марковникова подчиняется общему правилу:

в условиях равновесия реакция протекает в направлении образования в лимитирующей стадии более стабильного интермедиата.

Реакция с бромом удобна для качественного и количественного определения непредельных соединений; при взаимодействии их с бромом или его растворами (обычно применяют бромную воду — 1–3% раствор брома в воде) бурая окраска реагентов сразу исчезает.

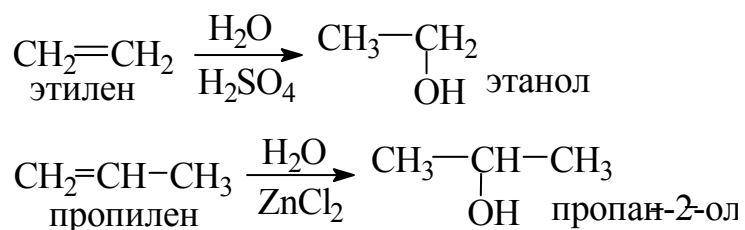
При действии на этиленовые углеводороды молекулярного водорода в присутствии катализаторов (Ni, Pt) атомы водорода легко присоединяются к углеродным атомам, соединенным двойной связью, при этом π-связь разрывается, а σ-связь сохраняется.



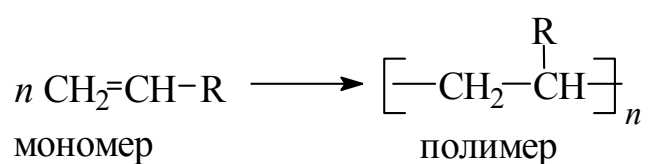
Эта реакция имеет большое практическое значение для превращения непредельных соединений различных классов в алканы.

Гидрирование применяют, например, в пищевой промышленности при получении твердых жиров из жидких растительных масел.

В обычных условиях этиленовые углеводороды не реагируют с водой, но при нагревании в присутствии катализаторов (хлористый цинк, серная кислота) вода присоединяется к углеродным атомам двойной связи с образованием спиртов. Гомологи этилена присоединяют воду по правилу Марковникова.



Реакции полимеризации алкенов являются наиболее значимыми для практики. Полимеризацией называют процесс образования гигантской молекулы (*макромолекулы полимера*) путем последовательного присоединения друг к другу целого числа простых молекул (*мономеров*).



где n — степень полимеризации, показывающая число мономерных единиц, содержащихся в молекуле полимера.

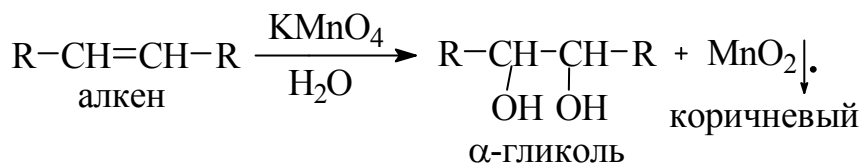
Полимеризация алкенов протекает как по гомолитическому (радикально-цепная), так и по ионному механизму (катионная, координационно-ионная полимеризации). Радикально-цепная полимеризация требует жестких условий (высокие давление и температура) и присутствия инициаторов (пероксиды), но дает продукт невысокого качества: низкая молекулярная масса и $T_{\text{пл}}$, большая полидисперсность и невысокие механические свойства.

Полимеры с лучшими физико-механическими характеристиками получают проведением координационную полимеризацию на катализаторах Циглера-Натта (комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4 + \text{Li}$). Полимеризация по ионному механизму идет в мягких условиях и для несимметричных мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ может дать стереорегулярные полимеры — изотактические и синдиотактические, обладающие высокой плотностью и высокой механической прочностью.

Реакции окисления, приводящие к увеличению содержания кислорода в соединении, проходят у непредельных углеводородов, благодаря π -связям гораздо легче, чем у алканов.

В зависимости от активности окислителя и условий непредельные углеводороды окисляются до различных продуктов (эпоксидов, гликолей, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот). При высоких температурах они сгорают, образуя CO_2 . Одной из наиболее характерных

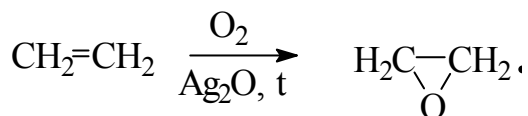
реакций окисления является взаимодействие непредельных углеводов с нейтральным или слабощелочным раствором KMnO_4 (реакция Е. Е. Вагнера, 1888 г.). При этом образуются цис-диолы.



Реакция протекает в водном растворе, поэтому по месту двойной связи присоединяется кислород из окислителя – KMnO_4 . Рассматриваемая реакция очень чувствительна, и ее используют для *качественного определения непредельных соединений*: уже при 20 °С фиолетовая окраска нейтрального или щелочного раствора KMnO_4 исчезает и образуется бурый осадок MnO_2 . В кислой среде происходит полное обесцвечивание реактива, так как Mn^{+7} восстанавливается до бесцветного иона Mn^{+2} . При действии сильных окислителей молекулы этиленовых углеводов распадаются с разрывом углеродной цепи по двойной связи, образуя карбоновые кислоты и кетоны.



Большой практический интерес представляет прямое каталитическое окисление этилена кислородом воздуха, в результате которого образуется окись этилена — ценное исходное вещество для многих синтезов.

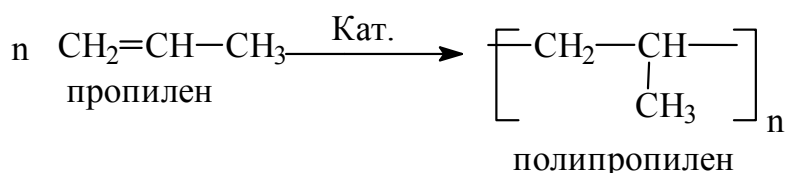


Отдельные представители этиленовых углеводов. *Этилен* можно получить из этилового спирта действием концентрированной H_2SO_4 . В промышленности используют этилен газов крекинга, а так же этилен, получаемый дегидрированием этана, входящего в состав попутного нефтяного газа. Этилен — бесцветный горючий газ, почти

без запаха; в воде при 0 °С растворяется до ¼ объема этилена. Теплота сгорания 11 200 ккал/кг, область воспламенения 3–32% об.; в воздухе горит слабокопящим пламенем. Температура горения = 2112 °С. До температуры 350 °С устойчив, но выше нее начинает разлагаться на метан и ацетилен. При более высоких температурах — на ацетилен и водород.

Этилен используют для синтеза этанола, различных галогенпроизводных, окиси этилена, для получения полиэтилена и других синтетических полимеров. Применяют для ускорения созревания овощей и фруктов, достаточно добавить к воздуху 0,005–0,01 объемного процента этилена.

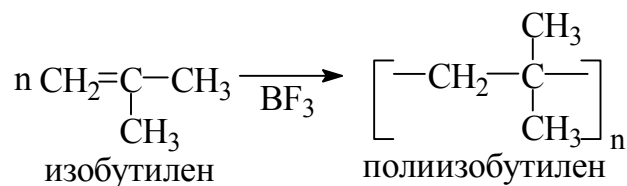
Пропилен входит в состав газов крекинга и может быть получен дегидрированием пропана, входящего в состав попутного нефтяного газа. Служит сырьем для получения глицерина и изопропилового спирта, из последнего затем получают ацетон. Полимеризацией пропилена получают полипропилен.



В качестве катализатора используют смесь триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с четыреххлористым титаном TiCl_4 (катализатор Циглера-Натта). Полипропилен по ряду свойств превосходит полиэтилен: имеет более высокую температуру плавления (164–170 °С), стоек к действию кислот и масел даже при повышенной температуре. Полипропиленовая пленка прозрачнее и прочнее пленки полиэтиленовой. Вследствие большей устойчивости к действию теплоты пищевые продукты, упакованные в полипропиленовую пленку, можно заранее стерилизовать.

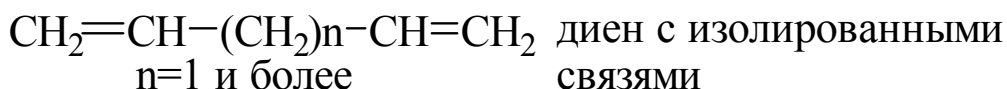
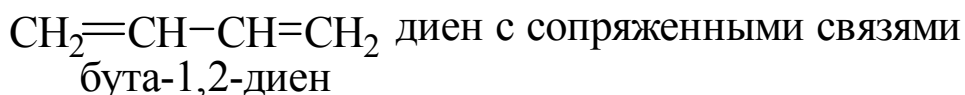
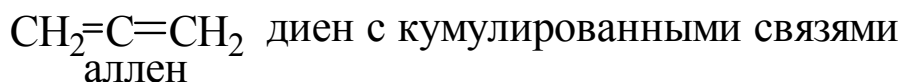
Пропилен бесцветный горючий газ. Теплота сгорания составляет 10 900 ккал/кг; растворимость в воде незначительна.

Бутилены (бутен-1, бутен-2, изобутилен) — бесцветные горючие газы. Вместе с бутаном их выделяют из паров крекинга (бутан — бутеновая фракция). Путем дегидрирования эту смесь превращают в бутадиен-1,3 — исходное сырье для получения одного из видов синтетического каучука. Теплота сгорания 10800 ккал/кг. При полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты получают изооктан, а на катализаторах BF_3 или AlCl_3 — полиизобутилен.

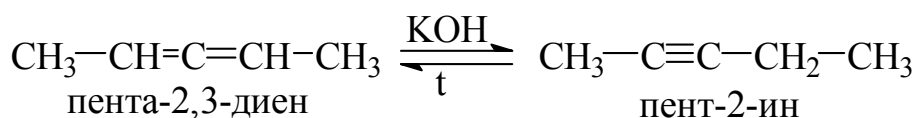


2. Алкадиены

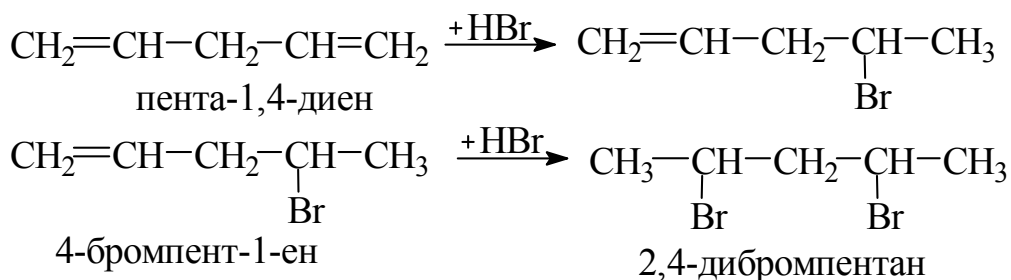
Диеновыми углеводородами, или алкадиенами, называют ненасыщенные углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, в молекулах которых имеются две двойные связи. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Диены классифицируют по взаимному положению двойных связей на диены с кумулированными, сопряженными и изолированными связями.



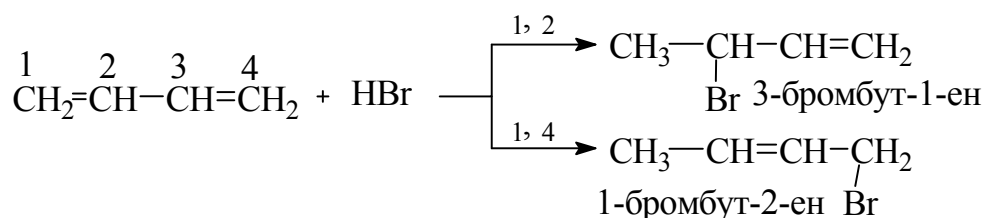
При нагревании в присутствии щелочи диеновые углеводороды с кумулированными двойными связями (аллены) могут перегруппировываться в алкины.



2.1. Химические свойства. Диены с кумулированными и изолированными двойными связями подобны по свойствам этиленовым углеводородам — они вступают в обычные реакции присоединения. Отличие состоит в том, что к каждой молекуле таких диенов может последовательно присоединиться две молекулы реагента (H_2 , Br_2 , HCl и т. п.). При этом обе двойные связи реагируют независимо одна от другой по правилу Марковникова. Для непредельных углеводородов с сопряженными двойными связями также характерны реакции присоединения.

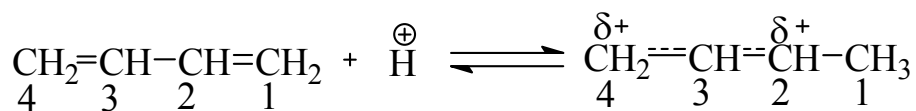


Для непредельных углеводородов с сопряженными двойными связями также характерны реакции присоединения. Однако две этиленовые группировки, разделенные одной связью и образующие *систему сопряженных двойных связей*, зависимы одна от другой и в реакциях присоединения обычно участвует не одна, а обе двойные связи одновременно.



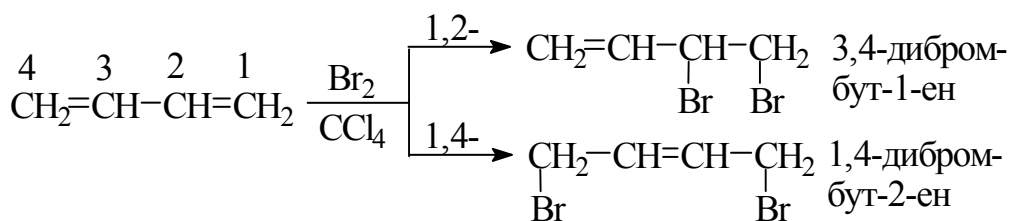
В результате первая молекула электрофильного реагента может присоединяться либо обычным путем в 1,2-положение, либо к углеродным атомам, находящимся на концах системы сопряженных двойных связей — в 1,4-положение, при этом между атомами 2 и 3 возникает двойная связь.

Вторая молекула реагента присоединяется по месту этой двойной связи уже обычным путем. Эту особенность присоединения объясняют образованием аллильного карбокатиона с делокализованными связями на первой стадии процесса.



Вторая молекула реагента присоединяется по месту этой двойной связи уже обычным путем.

В образовавшемся карбокатионе дефицитом электронов обладают два атома углерода — C₂ и C₄, поэтому на второй стадии нуклеофил атакует оба эти C-атома. Аналогично идет присоединение галогенов и водорода.



Водород в момент выделения (атомарный) присоединяется преимущественно в положение 1,4.



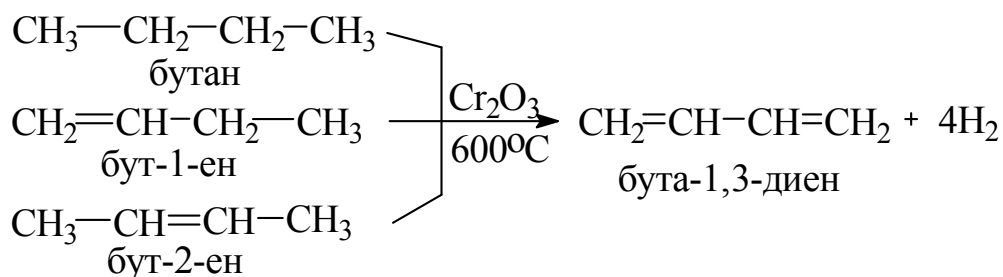
Присоединение же молекулярного водорода в присутствии катализатора идет в оба положения, что предполагает смешение бут-1-ена и бут-2-ена.

2.2. Отдельные представители диеновых углеводородов. 1,3-Бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В обычных условиях это газ, легко конденсирующийся в жидкость с $T_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$. В России 1,3-бутадиен получают в огромных количествах по методу С. В. Лебедева (1874–1934 гг.), исходя из этилового спирта. При пропускании последнего над специальным катализатором при нагревании происходят сложные процессы дегидратации и дегидрирования, которые можно представить следующей суммарной схемой.

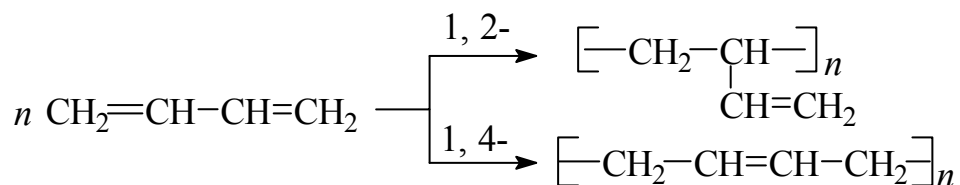


Очень важным в экономическом отношении явилось разрешение проблемы получения исходного вещества — этанола — из непищевого сырья методом гидратации этилена.

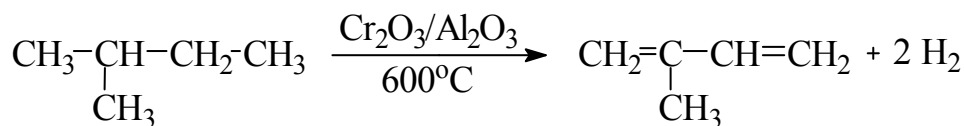
1,3-бутадиен может быть получен также из бутан-бутиленовой фракции газов крекинга путем каталитического дегидрирования содержащихся в ней бутана и бутенов.



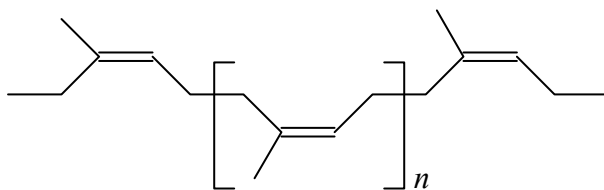
Бутадиен имеет большое хозяйственное значение, так как является исходным веществом для получения синтетического каучука, служащего основой для производства шин и резинотехнических изделий. Полимеризация алкадиенов может протекать по схеме 1,2- и 1,4-присоединения.



2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен). Изопрен — бесцветная жидкость, кипящая при +34 °С. Полимеризуясь в растительной клетке, например гевеи бразильской или одуванчика, образует натуральный каучук. Сухой перегонкой каучука изопрен и был впервые получен в чистом виде. Разработаны различные методы синтеза изопрена. Наиболее экономически выгодна реакция дегидрирования изопентана (2-метилбутана), которую ведут при 600 °С под небольшим давлением в присутствии катализатора ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$) по схеме.



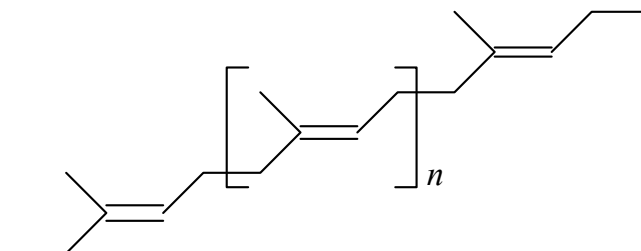
Сам изопентан может быть получен из некоторых бензиновых фракций при перегонке нефти. Путем полимеризации из изопрена получается продукт, весьма близкий к натуральному каучуку. Реакция протекает подобно 1,4-полимеризации 1,3-бутадиена и приводит к образованию *цис*-полиизопрена (натуральный каучук)



и *транс*-полиизопрена (гуттаперча).

Гуттаперча — твердый и хрупкий полимер, не нашедший широкого практического применения. Каучуки — это мягкие, пластичные, термически нестойкие полимеры, которые путем вулканизации превращают в упругий, прочный, термостойкий материал (резину). Суть

вулканизации, открытой в 1839 г. Ч. Гудьиром, заключается в сшивке полимерных цепей каучука серой с образованием сетчатой структуры. Кроме серы в резиновые композиции вводят наполнители (сажа), пластификаторы, антиоксиданты, красители и т. д.



3. Ненасыщенные углеводороды ряда ацетилена (алкины)

Углеводородами ряда ацетилена или ацетиленовыми углеводородами называют ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых имеется тройная связь, то есть группировка $\text{—C}\equiv\text{C—}$.

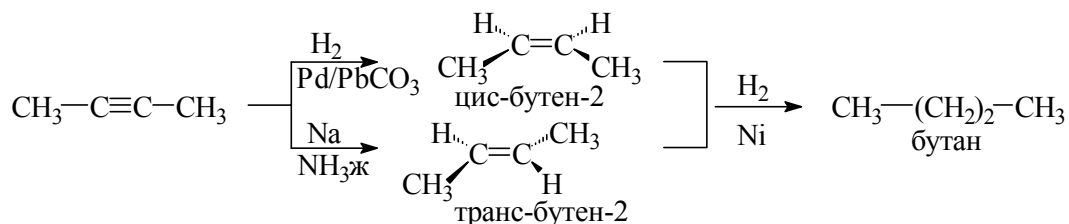
3.1. Гомология, изомерия и номенклатура. Состав каждого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов может быть выражен общей эмпирической формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейшим членом этого ряда является углеводород ацетилен состава C_2H_2 , строение которого выражают структурная и упрощенная структурная формулы: $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$ и $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Гомологи ацетилена можно рассматривать как его производные, образовавшиеся в результате замещения одного или двух H-атомов на R. Изомерия ацетиленовых углеводородов, так же, как и этиленовых, обусловлена строением углеродного скелета и положения кратной связи. Но цис-, транс-изомерия у алкинов невозможна из-за линейной геометрии тройной связи. Различают два типа ацетиленовых соединений $\text{R—C}\equiv\text{C—H}$ и $\text{R—C}\equiv\text{C—R}'$. В соединениях первого типа при углероде с тройной связью имеется водород, и их называют алкинами с концевой тройной связью или «терминальными алкинами». В отличие от симметричных алкинов терминальные проявляют кислотные свойства, что позволяет легко различить между собой эти типы алкинов.

3.2. Физические свойства. Зависимости изменения физических свойств в гомологических рядах ацетиленовых углеводородов по мере возрастания числа атомов углерода в их молекулах аналогичны тем, которые наблюдаются в рядах предельных и этиленовых углеводородов. Простейшие гомологи нормального строения до C_5H_8 — газы, от

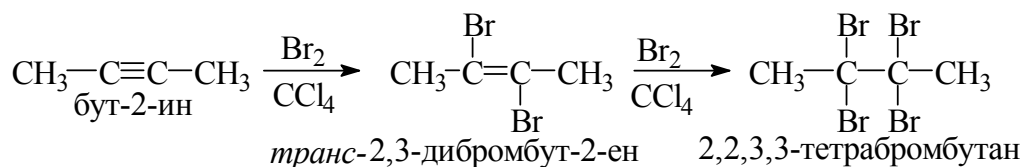
C_5H_8 до $C_{16}H_{30}$ — жидкости, высшие ацетиленовые углеводороды — твердые тела. Все эти соединения бесцветны, почти не растворимы в воде.

3.3. Химические свойства. Ацетиленовым углеводородам, как и этиленовым, свойственны реакции присоединения, окисления и полимеризации по кратной связи, в данном случае тройной, а также новый класс реакций — образование ацетиленидов, который возможен благодаря кислотным свойствам терминальных алкинов. Реакции электрофильного присоединения идут ступенчато: при взаимодействии с 1 моль реагента образуются производные этиленовых углеводородов. Затем разрывается и двойная связь, присоединяя еще один моль реагента и образуя производные предельных углеводородов. При энергичном химическом воздействии возможен распад молекул с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи.

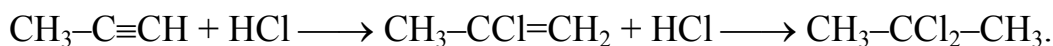
Реакции присоединения. *Присоединение водорода (реакция гидрирования).* В присутствии катализаторов (например, Pt или Pd, «отравленных» для понижения активности $PbCO_3$) молекула водорода атакует кратную связь с одной стороны (*син*-присоединение), образуя *цис*-изомер алкена. Если алкин восстанавливать металлическим натрием в жидком аммиаке, то реакция идет как анти-присоединение и образуются *транс*-изомеры алкенов.



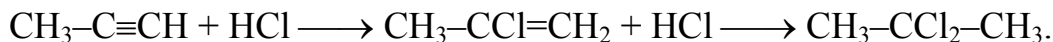
Присоединение галогенов также протекает ступенчато. Наиболее удобна реакция с бромом, которая, как и в случае этиленовых углеводородов, может быть использована для обнаружения тройной связи по исчезновению желтой окраски раствора брома.



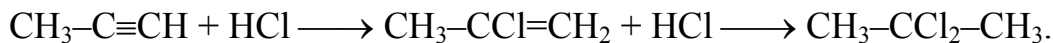
Присоединение галогеноводородов идет ступенчато и, в случае терминальных алкинов, с соблюдением правила Марковникова на обеих стадиях реакции.



пропин 2-хлорпропен 2,2-дихлорпропан



пропин 2-хлорпропен 2,2-дихлорпропан

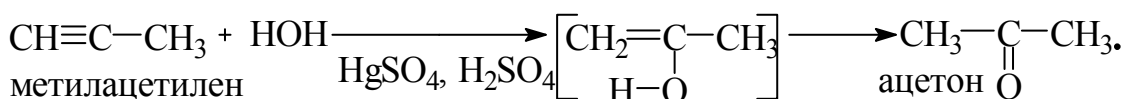
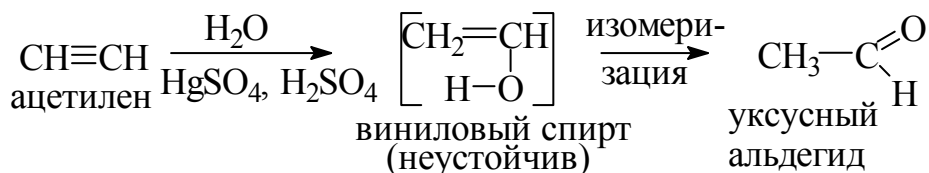


пропин 2-хлорпропен 2,2-дихлорпропан

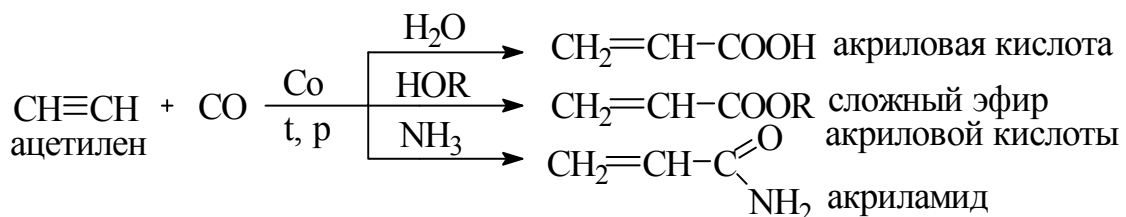
Присоединение воды (реакция гидратации, 1881 г., М. Кучеров) происходит в присутствии солей окисной ртути в сернокислом растворе. Образуется *виниловый спирт*, который неустойчив и перегруппировывается по правилу Эльтекова:

водород гидроксильной группы перемещается к соседнему С-атому, π-С-С связь которого разрывается и возникает новая двойная связь между углеродом и кислородом.

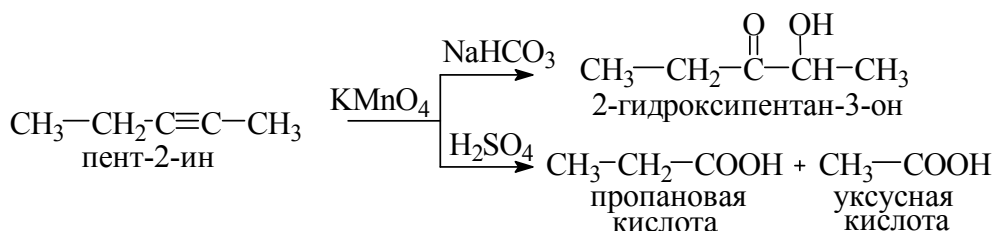
Таким образом, в результате реакции образуется соединение с карбонильной группой ($>\text{C}=\text{O}$). Из ацетилена при гидратации получается *уксусный альдегид*, а взаимодействие с водой его гомологов — всегда приводит к *кетонам*.



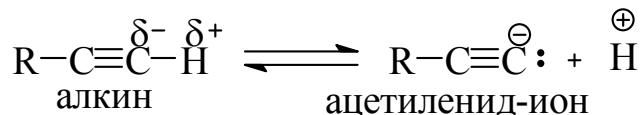
Присоединение монооксида углерода (реакция В. Реппе) идет в присутствии кобальтовых катализаторов и дает производные этилена, применяющиеся как мономеры.



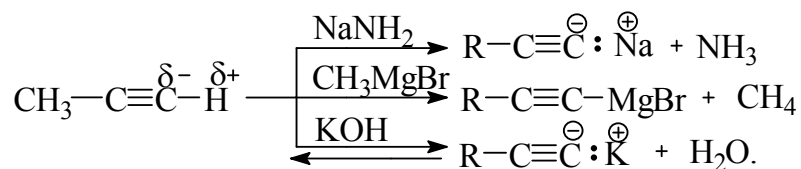
Реакции окисления. Ацетиленовые углеводороды окисляются еще легче, чем этиленовые, обычно с распадом молекулы по месту тройной связи и образованием карбоновых кислот. Фиолетовая окраска содового раствора KMnO_4 при действии его на алкины быстро исчезает, что служит качественной реакцией на эти непредельные соединения; в кислой среде KMnO_4 окисляет алкины до карбоновых кислот.



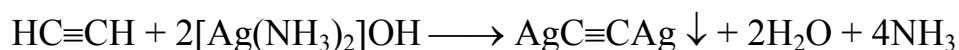
Реакции алкинов по терминальной С–Н связи. Реакции присоединения и окисления алкинов аналогичны реакциям углеводородов ряда этилена. Отличительной чертой алкинов является подвижность атомов водорода, связанных с С-атомами при тройной связи. Вследствие повышенной электроотрицательности sp -гибридного С-атома, концевая $\equiv\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ связь обладает заметной полярностью. Поэтому в присутствии сильных оснований возможен разрыв С–Н связи с образованием ацетиленид-иона и передачей протона основанию.



Кислотность алкинов невысока и проявляется только при взаимодействии с очень сильными основаниями, такими как амид натрия NaNH_2 , металлоорганические соединения, сухие порошкообразные щелочи. При этом водород замещается на металл, и образуются *ацетилениды*.



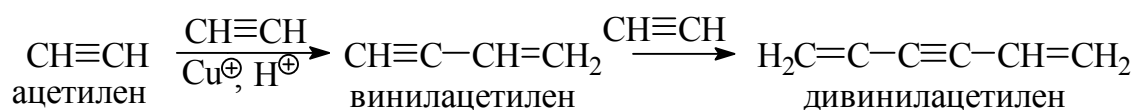
При пропускании струи ацетилена в бесцветный прозрачный раствор оксида серебра в аммиачной воде $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — образуется *белый осадок* ацетиленида серебра.



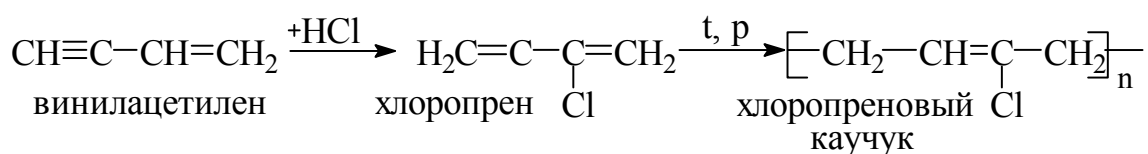
Аналогично при взаимодействии ацетилена и терминальных алкинов с аммиачным раствором соли закиси меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ образуется *красно-бурый осадок* ацетиленида меди состава $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ или $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CCu}$. Таким образом, реакции с аммиачными растворами AgNO_3 или CuCl являются качественными на алкины с концевой тройной связью. Ацетилениды серебра и меди в сухом виде сильно взрываются от удара или при нагревании. Под действием соляной кислоты ацетилениды разлагаются с выделением исходного ацетиленового углеводорода.

Полимеризация ацетилена. При пропускании ацетилена над нагретым активированным углем (400°C) происходит его тримеризация с образованием циклического углеводорода бензола (*метод Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского*). *Превращение ацетилена в бензол происходит и при простом нагревании его в стеклянных трубках, но при 500°C (1860 г., М. Бертло).*

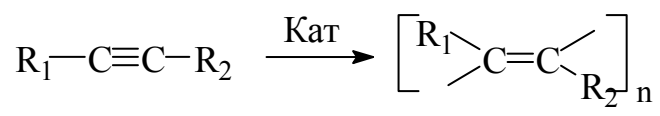
В присутствии солей меди (I) и кислоты ацетилен легко димеризуется и далее тримеризуется.



Продукт димеризации (винилацетилен) используют для получения хлоропренового каучука.

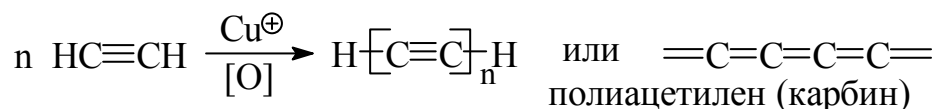


В присутствии свободных радикалов или специальных металлоорганических катализаторов алкины полимеризуются с образованием сопряженных полиенов, которые используются для получения органических полупроводников:



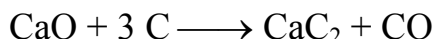
Продукт полимеризации ацетилена в присутствии одновалентной меди и окислителей называется карбином и может рассматриваться

как третья аллотропная модификация углерода (наряду с алмазом и графитом). Молекулы карбина состоят только из С-атомов, находящихся в sp-гибридном состоянии:



3.4. Отдельные представители. *Ацетилен* представляет собой бесцветный горючий и взрывоопасный газ; $T_{\text{кип.}} = -83,6^\circ\text{C}$. Теплота сгорания = 48116 Кдж/моль; один объем C_2H_2 растворяется в одном объеме воды при 20°C . Ацетилен разлагается с большим выделением тепла и, при определенных условиях, со взрывом. В чистом виде почти не имеет запаха; неприятный запах технического ацетилена обусловлен наличием в нем примесей. На воздухе ацетилен горит сильно коптящим пламенем. В технике громадное количество ацетилена получают действием воды на карбид (ацетиленид) кальция CaC_2 по реакции (Велер, 1862 г.). $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$

В свою очередь карбид кальция получают в электрических печах из негашеной извести и угля.



В настоящее время ацетилен получают термоокислительным крекингом метана, входящего в состав природных газов (при температуре свыше 1500°C).

Теплота выделяется при сгорании метана в присутствии недостаточного количества кислорода.



Ацетилен является ценным исходным веществом для многих промышленных синтезов. Из него по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, который затем превращают либо в уксусную кислоту, либо в этиловый спирт. Ацетилен служит исходным материалом для получения особого вида синтетического каучука (полихлоропренового), пластмасс, различных растворителей.

Ацетилен очень опасен в обращении. С воздухом или с кислородом образует гремучую смесь (1 объем ацетилена и 2,5 объема кислорода); ацетилениды серебра и меди легко взрываются при ударе. Для работы ацетилен либо сразу же пускают в реакцию, либо хранят в стальных баллонах, растворяя в ацетоне под давлением.

ЛЕКЦИЯ 6

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

План лекции.

1. Общая характеристика углеводородов ряда бензола.
2. Химические свойства.
3. Промышленные методы получения ароматических углеводородов.

1. Общая характеристика углеводородов ряда бензола

Первый представитель ароматических углеводородов *бензол*, открытый М. Фарадеем в 1825 г., имеет состав C_6H_6 . Он оказался весьма ценным веществом и нашел широкое применение. Позже было установлено, что очень многие органические соединения являются его производными.

1.1. Строение бензола и его гомологов. Химическая природа и строение бензола долгое время оставались неясными. Если судить по его составу — C_6H_6 , что отвечает формуле C_nH_{2n} , то бензол представляет собой сильно неопределенное соединение.

Однако бензол не дает характерных для ненасыщенных соединений реакций присоединения и окисления: не обесцвечивает бромную воду и раствор $KMnO_4$, не полимеризуется, термически устойчив.

Рентгеноструктурные исследования бензола показали, что все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, валентный угол равен 120° ; но в его молекуле между С-атомами нет ни простых, ни двойных связей — все связи равноценны и имеют длину 0,139 нм, что короче одинарной связи (0,154 нм) и длиннее двойной (0,133 нм). Таким образом, геометрия молекулы бензола указывает на то, что углеродные атомы находятся в sp^2 -гибридном состоянии.

Каждый С-атом за счет sp^2 -гибридных орбиталей образует три σ -связи — две связи с соседними С-атомами и одну связь с Н-атомом. У каждого С-атома остается по одному электрону, находящемуся на р-орбитали, перпендикулярной плоскости молекулы.

Легко видеть, что в молекуле бензола есть все условия для возникновения делокализованных связей — имеется π, π -сопряженная система, оси р-облаков параллельны (рис. 7).

Молекула бензола содержит секстет π -электронов, находящихся на замкнутых делокализованных π -молекулярных орбиталях и обладающих высокой степенью симметрии, что обеспечивает по-

вышенную энергетическую стабильность молекулы (энергия стабилизации бензола составляет 151 кДж/моль).

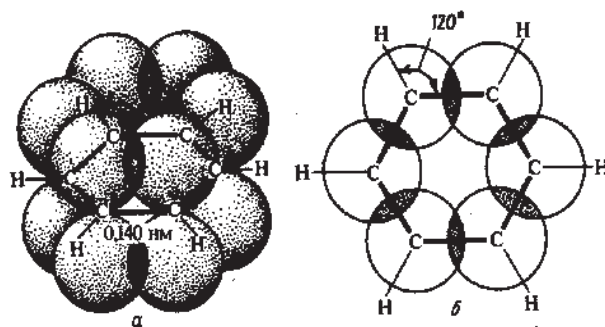
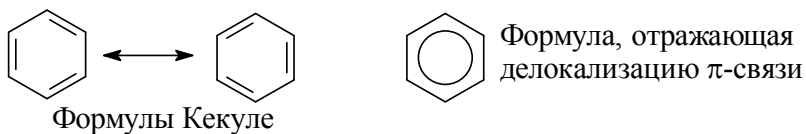


Рис. 7. Молекула бензола

В настоящее время формулу бензола можно изображать следующим образом.

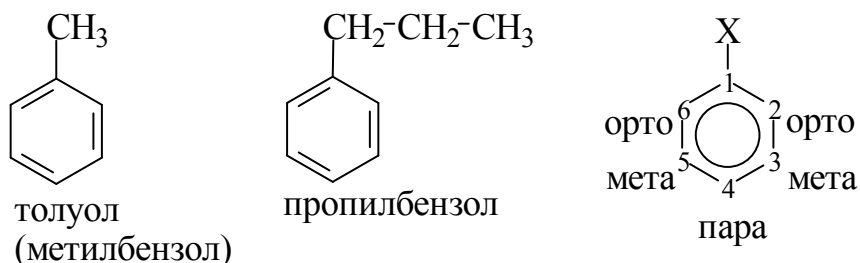


Гомологи бензола представляют собой его производные, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра на алкильные радикалы; состав их, так же как и бензола, выражает формула $C_n H_{2n-6}$. Ароматические углеводороды классифицируют на *одноядерные* (бензол и его производные) и *многоядерные*, содержащие два и более бензольных ядра.

Среди многоядерных углеводородов различают арены с *конденсированными* бензольными ядрами, имеющими общие С-атомы, и с *неконденсированными*, у которых каждое бензольное кольцо изолировано.



1.2. Номенклатура аренов. В названиях гомологов бензола указываются наименования заместителей, соединенных с бензольным ядром, и, если требуется, их число. Простейшим в этом ряду является метилбензол $C_6H_5-CH_3$; за ним следуют этилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$ и пропилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$. Строение однозамещенных производных бензола можно представить следующими формулами.

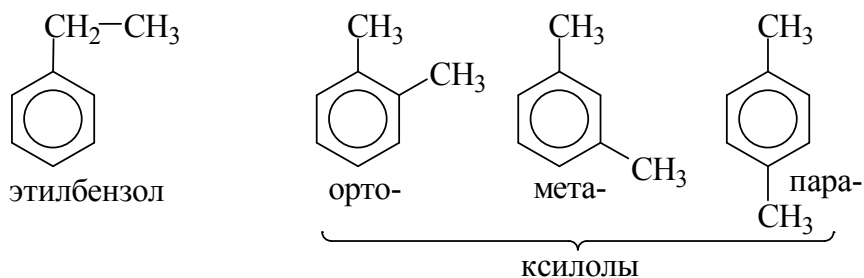


Если в бензоле имеется не один, а несколько заместителей, то для обозначения их взаимного положения С-атомы ядра нумеруют. Равноценными по отношению к заместителю «Х» являются положения 2 и 6, которые называют «орто» (сокращенно *о-*), а также положения 3 и 5 — «мета» (сокращенно *м-*). Положение 4 называют «пара» (или *п-*) положением.

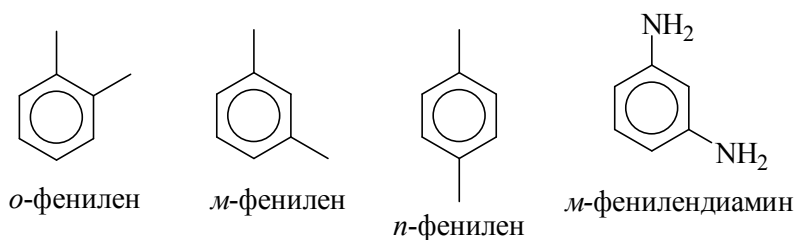
Равноценными по отношению к заместителю «Х» являются положения 2 и 6, которые называют «орто» (сокращенно *о-*), а также положения 3 и 5 — «мета» (сокращенно *м-*).

В ряду ароматических углеводородов часто применяют тривиальные названия, например метилбензол называют толуолом.

По международной номенклатуре все ароматические углеводороды объединяют названием — *арены*. Соответственно, их одновалентные остатки, образованные отнятием водорода от углеродных атомов ядра (одновалентные ароматические радикалы), называют *арилами* и обозначают Ar (см. табл. 2). Этилбензолу, например, изомерны двухзамещенные гомологи бензола, содержащие в соединении с ароматическим ядром два метильных остатка (заместителя) $C_6H_5(CH_3)_2$. Они называются диметилбензолами, или *ксилолами*:



Двухвалентные остатки ароматических углеводородов объединяют названием *арилены*. Для бензола возможны три двухвалентных радикала $-C_6H_4-$, называемых *фениленами*.



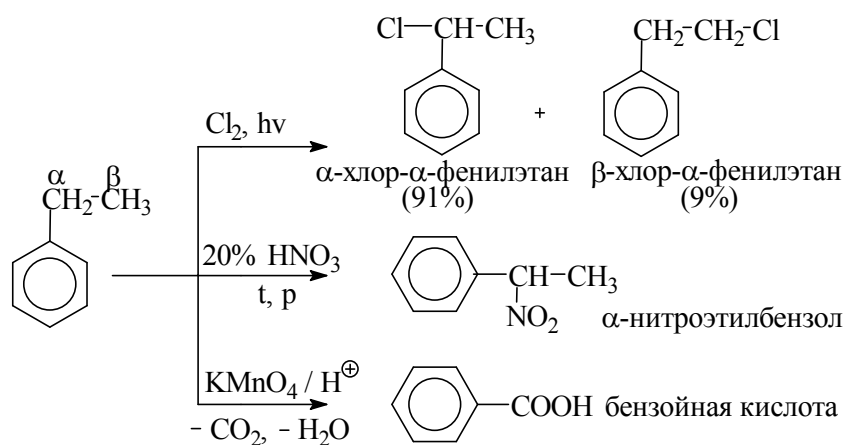
1.3. Физические свойства. Бензол и его простейшие гомологи — бесцветные жидкости с характерными запахами, не смешивающиеся с водой. Некоторые высшие гомологи — твердые вещества. Температуры кипения и плавления ароматических углеводородов зависят от величины и изомерии боковых цепей, а также от взаимного положения их в бензольном кольце.

2. Химические свойства

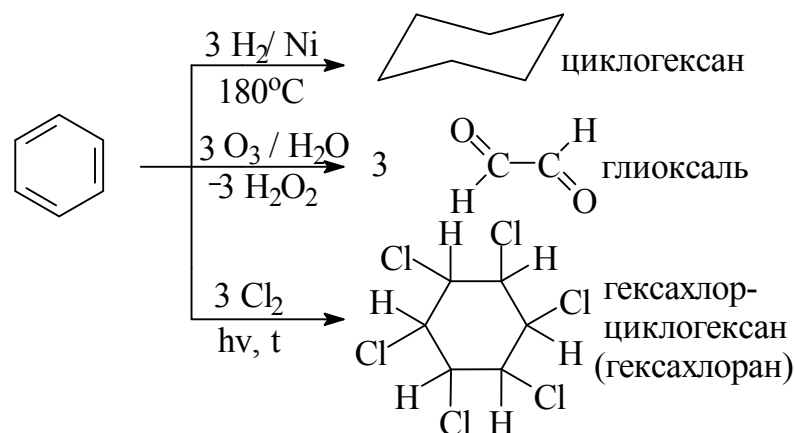
Наиболее типичными реакциями аренов являются реакции электрофильного замещения (S_E -реакции), в которых H-атом бензольного ядра замещается на электрофильный реагент. Труднее идут реакции присоединения, в которых бензол проявляет свою ненасыщенность, причем присоединяются сразу 3 моль реагента. Гомологи бензола в радикальных реакциях ведут себя как алканы, хотя и требуют более жестких условий.

2.1. Радикальные реакции аренов.

Радикальное замещение в боковой цепи гомологов бензола (S_R).

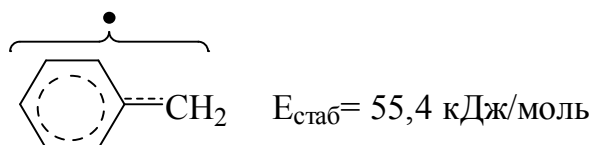


Радикальное присоединение (A_R). Эти реакции доказывают ненасыщенную природу бензола и протекают в жестких условиях (УФ облучение, высокая температура, давление).



Эти реакции не затрагивают бензольного ядра и протекают преимущественно по α -положению боковой цепи. Повышенная активность бензильного Н-атома (α -положения боковой цепи) обусловлена снижением энергии диссоциации связи $C_\alpha-H$.

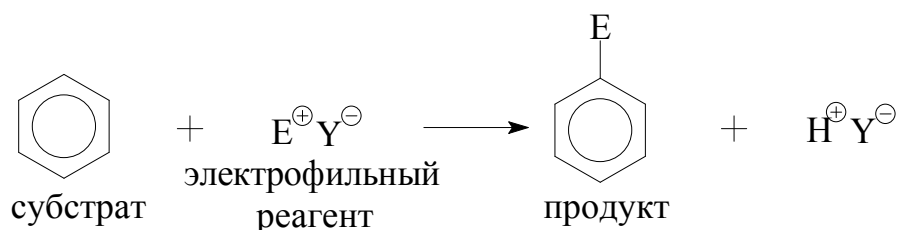
При ее разрыве образуется стабильный свободный радикал, энергия которого понижается вследствие делокализации неспаренного электрона в результате перекрывания полувакантной p -орбитали с π -электронами бензольного кольца.



При окислении гомологов бензола независимо от длины и строения боковой цепи образуется бензойная кислота, то есть окисление также идет по C_α -атому.

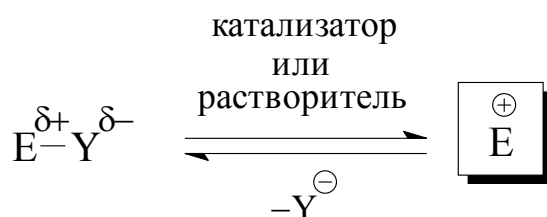
2.2. Реакции электрофильного замещения (S_E). Под действием электрофильных реагентов в присутствии катализаторов (протонные и апротонные кислоты) арены вступают в реакции замещения Н-атома в бензольном кольце, образуя производные бензола.

Реакции электрофильного замещения, обозначаемые символом S_E , на примере бензола можно представить следующим образом. Электрофильными реагентами (E^+) являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам.

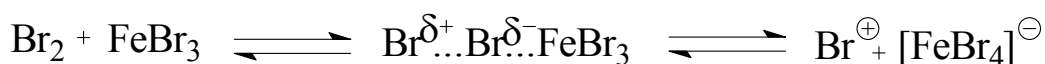


Электрофильными реагентами (E^+) являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам. Это могут быть как положительно заряженные частицы (катионы NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ и др.), так и нейтральные молекулы (SO_3). Склонность ароматических соединений к реакциям электрофильного *замещения* объясняется тем, что эти реакции, в отличие от реакций *присоединения*, не ведут к нарушению устойчивой ароматической системы и, следовательно, не требуют дополнительного расхода энергии.

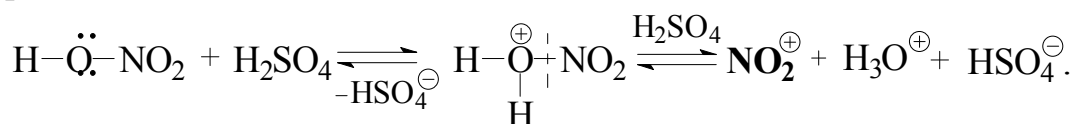
Образование активного электрофила происходит под действием катализатора (минеральные кислоты, кислоты Льюиса) или растворителя по схеме.



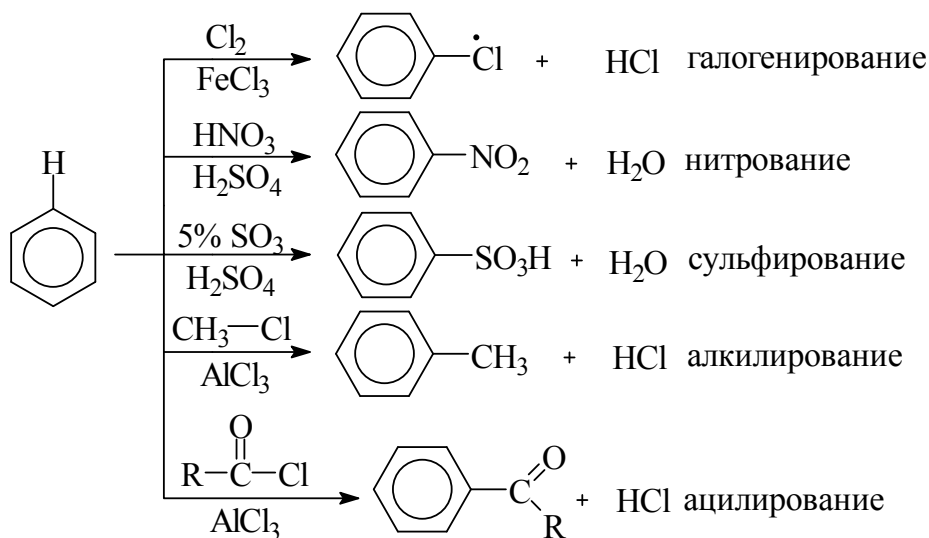
Например, при галогенировании бензола электрофильная частица (катион галогена) появляется в присутствии катализатора — кислоты Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 и др.), который поляризует молекулу галогена.



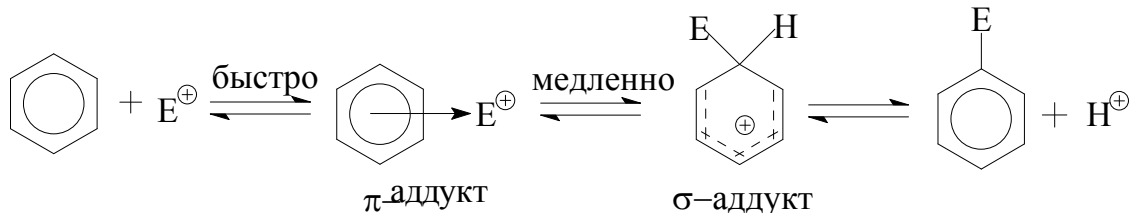
Для нитрования бензола используется смесь концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь). Роль катализатора (серной кислоты) при этом можно отобразить следующим кислотно-основным взаимодействием, приводящим к получению катиона нитрония.



Реакциями электрофильного замещения в бензольном кольце, протекающими по одному и тому же механизму, являются реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и ацилирования.



Механизм S_E -реакций бензола включает три стадии: 1 — образование π -аддукта; 2 — образование σ -аддукта; 3 — отщепление протона.



В процессе электрофильной атаки выделяют стадию образование π -аддукта в результате физического взаимодействия электрофильного реагента с делокализованной шестиэлектронной системой π -электронов ароматического ядра. Эта стадия осуществляется всегда быстро и обратимо. При этом происходит лишь незначительная поляризация π -электронного облака.

Вторая стадия заключается в перестройке π -аддукта в карбениевый катион, который называется σ -аддуктом. В σ -аддукте ароматический секстет электронов нарушен: четыре из шести π -электронов делокализованы по p -орбиталям пяти С-атомов, а шестой атом углерода образует σ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Третья стадия реакции — отщепле-

ние протона и образование молекулы замещенного бензола для большинства реакций необратима.

2.3. Правила замещения в бензольном кольце. Влияние заместителя на скорость и направление S_E -реакций. Скорость реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре меняется при переходе от бензола к его гомологам и производным — она зависит от числа и природы уже имеющихся в ядре заместителей.

Электронодонорные заместители ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) повышают общую электронную плотность в ядре, стабилизируют σ -аддукт, облегчают и ускоряют реакции электрофильного замещения.

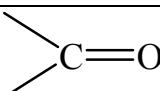
Электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$) понижают электронную плотность в кольце, дестабилизируют σ -аддукт, вследствие чего реакция электрофильного замещения затрудняется и протекает более медленно.

В табл.13 приведены электронные эффекты заместителей и их суммарное действие на электронную плотность бензольного кольца.

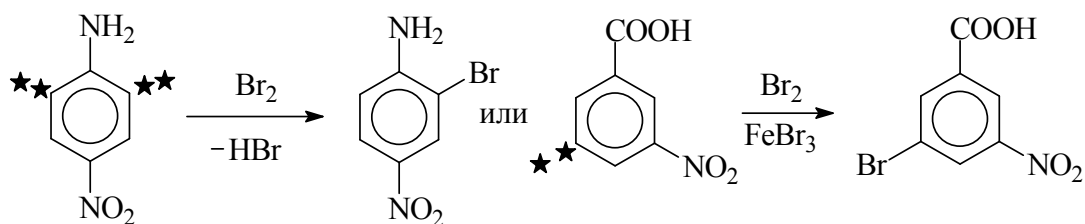
Наличие двух заместителей в бензольном кольце затрудняет предсказание ориентации в S_E -реакциях, но все же и в этом случае можно прогнозировать преимущественное направление реакции.

Таблица 13

Электронные эффекты некоторых заместителей

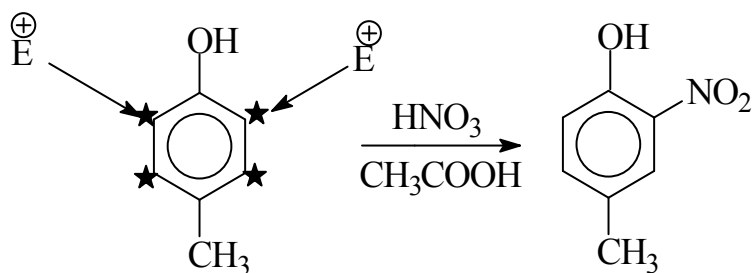
Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	I	M	
R-алкильные группы	$+I$	—	ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ ГРУППЫ
$-\text{O}^-$	$+I$	$+M$	
$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$	$-I$	$+M$	
$-\text{OH}$, $-\text{OR}$	$-I$	$+M$	
$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$	$-I$	—	ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ГРУППЫ
$-\text{CCl}_3$, $-\text{CBr}_3$	$-I$	—	
$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, —	$-I$	$+M$	
	$-I$	$-M$	
$-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$	$-I$	$-M$	
$-\text{NO}_2$	$-I$	$-M$	
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-I$	$-M$	

В случае согласованной ориентации заместителей, когда оба они направляют электрофил в одни и те же положения бензольного кольца, прогноз однозначен и не вызывает затруднений.

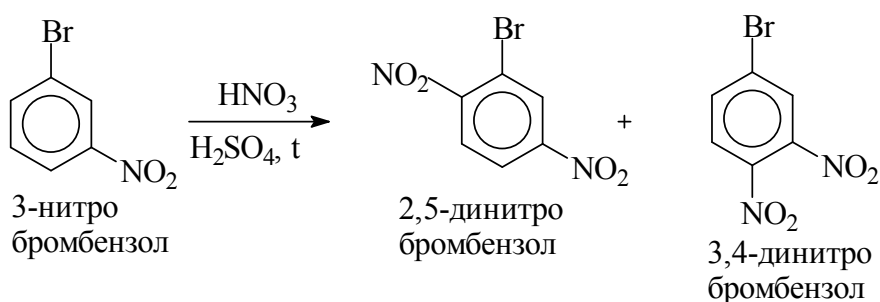


При несогласованной ориентации, когда заместители направляют электрофил в разные положения бензольного кольца, предсказать структуру главного продукта сложнее. В этих случаях руководствуются следующими правилами.

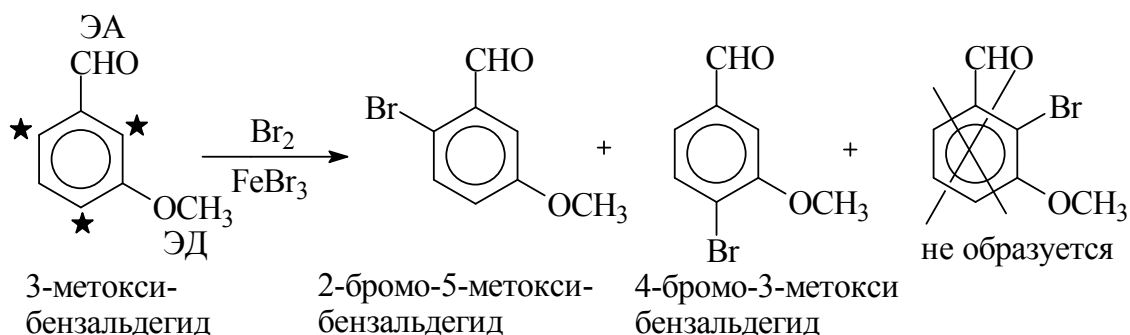
Если оба заместителя *электронодонорные*, то ориентацию определяет *более сильная ЭД-группа*.



При наличии двух ЭА-заместителей в молекуле ориентацию определяет *более слабая ЭА-группа*, например, бром в 3-нитробромбензоле.

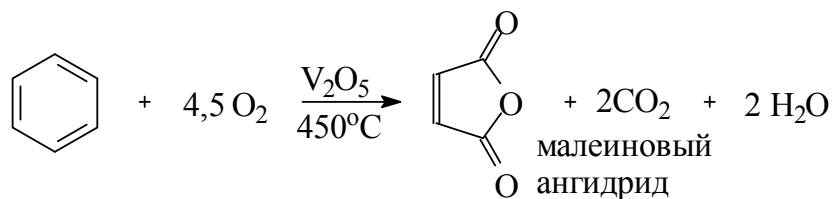


Если с кольцом связаны ЭД- и ЭА-заместители, то направление атаки электрофила определяет *активирующая реакция группа*, то есть *электронодонор*. Замещение атома водорода, находящегося между двумя любыми заместителями (положение 2), не происходит вследствие стерических препятствий.



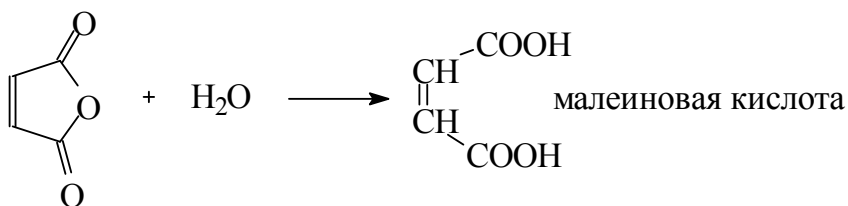
Замещение атома водорода, находящегося между двумя любыми заместителями (положение 2), не происходит вследствие стерических препятствий.

2.4. Действие окислителей. Бензол еще более стоек к действию окислителей, чем предельные углеводороды. Он не окисляется разбавленной HNO₃, раствором KMnO₄ и т. д. Гомологи бензола окисляются значительно легче. Но и у них бензольное ядро более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ним углеводородные радикалы.



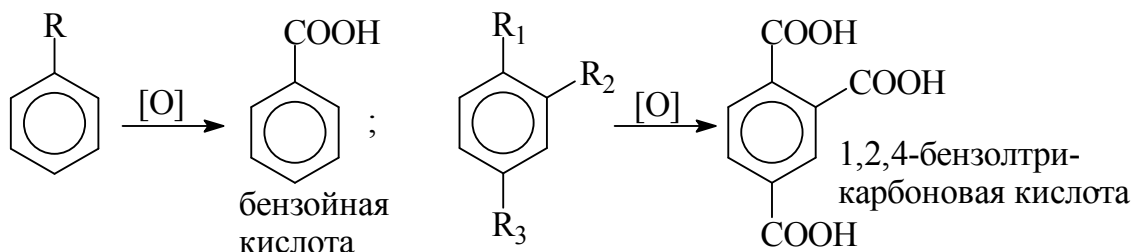
Полное окисление бензола (горение) приводит к образованию углекислого газа и воды, а частичное окисление при недостатке кислорода и в присутствии катализатора V₂O₅ разрывает бензольное кольцо с образованием малеинового ангидрида.

Малеиновый ангидрид легко присоединяет молекулу воды, превращаясь в двухосновную непредельную кислоту.



У гомологов бензола в первую очередь окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется. Как бы ни была сложна боковая цепь, при действии сильных окислителей она разрушается, и лишь углерод, непосредственно связанный с ядром, не отрывается от него

и превращается в карбоксильную группу (COOH). Таким образом, любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую (бензойную) кислоту, а с двумя и более радикалами – в многоосновные ароматические кислоты.



3. Промышленные методы получения ароматических углеводородов

Методы синтеза аренов см. в литературе [1], с. 351–354.

В промышленности ароматические углеводороды получают путем сухой перегонки каменного угля, а также из нефти.

3.1. Получение из каменного угля. Каменный уголь используют и как топливо, и как сырье для получения многих важных продуктов. В процессе сухой перегонки, то есть при нагревании в печах без доступа воздуха, при температуре 1000 °С и выше каменный уголь разлагается, образуя следующие основные продукты: а) кокс (75–80%); б) коксовый газ (до 3,5%); в) аммиачную воду (содержащая в основном неорганические вещества, главным образом, аммиак).

Кокс – твердый продукт, представляющий собой углерод с некоторой примесью золы. Используется в металлургии как восстановитель для выделения металлов, в основном железа, из руд (в доменном процессе). До начала второй половины XIX в. сухую перегонку каменного угля производили почти исключительно с целью получения кокса, поэтому этот процесс называют также *процессом коксования* угля.

Коксовый газ — побочный продукт коксования угля. Иначе его называют *светильным газом*, так как первоначально его использовали лишь как горючее, преимущественно для освещения. Основные составные части коксового газа – метан (30–50%) и водород (30–50%). Кроме них он содержит значительное количество паров ароматических углеводородов. Из коксового газа выделяют сырой бензол (до 1,5% от массы угля) — смесь ароматических углеводородов

с температурой кипения до 160 °С; ректификацией последнего получают чистый бензол, толуол, смесь ксилолов. Таким образом, в настоящее время коксовый газ — не только горючее, но и ценный источник ароматических соединений.

Каменноугольная смола (или каменноугольный деготь) — темная вязкая жидкость с неприятным запахом. Перегонкой смолу разделяют на фракции (в процентах от массы смолы): легкое масло, $T_{\text{кип.}} =$ до 160 °С (до 2%); среднее масло, $T_{\text{кип.}} = 160\text{--}230$ °С (до 12%); тяжелое, или креозотовое, масло, $T_{\text{кип.}} = 230\text{--}270$ °С (до 10%); антраценовое, или зеленое масло, $T_{\text{кип.}} = 270\text{--}360$ °С (до 23%); пек — остаток от перегонки.

Из легкого масла получают бензол (он значительно меньше, чем из коксового газа), толуол, ксилолы; из среднего масла — нафталин, фенолы, пиридин; из тяжелого — в основном нафталин; из антраценового — антрацен, фенантрен и др. *Пек* — черная твердая масса, размягчающаяся при нагревании, применяется как строительный материал, для покрытия дорог и т. д.

3.2. Получение из нефти. В состав нефти входят преимущественно ациклические (жирные) и алициклические углеводороды.

Ароматические углеводороды представлены в ней в незначительных количествах. Только в немногих месторождениях нефть относительно богата ароматическими углеводородами, и они могут быть из нее выделены. В настоящее время разработаны и применяются в промышленных масштабах различные способы ароматизации нефти. Основные — это *крекинг* и *пиролиз* (каталитический риформинг), в процессе которых при определенных температурах в присутствии катализаторов протекает дегидроциклизация и дегидрирование жирных и алициклических углеводородов.

3.3. Представители аренов. *Бензол* C_6H_6 : бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость с характерным запахом ($T_{\text{кип.}} = 80,1$ °С, $T_{\text{пл.}} = 5,53$ °С; $d_4^{20} = 0,8790$). Мало растворим в воде. Пары бензола при вдыхании оказывают вредное действие на организм. Служит исходным продуктом в производстве красящих и лекарственных веществ, синтетического волокна, многих пластмасс. Из бензола получают фенол, нитробензол, анилин и многие другие ароматические соединения. Это один из лучших растворителей органических веществ.

Толуол (метилбензол): $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$. Бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость, несколько отличающаяся по запаху от бензола. $T_{\text{кип.}} = 110,6$ °С, $T_{\text{пл.}} = -95$ °С; $d_4^{20} = 0,8669$. Применяется главным образом для получения взрывчатого вещества *тротила* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$,

а также в производстве красителей, бензальдегида, сахараина. *Ксилолы* (1,2-, 1,3- и 1,4-диметилбензолы) — $C_6H_4(CH_3)_2$. Это бесцветные жидкости с близкими $T_{кип.}$ и более отличающиеся по $T_{пл.}$

	<i>о</i> - ксилол	<i>м</i> -ксилол	<i>п</i> -ксилол
$T_{кип.}, ^\circ C$	144,4	139,1	138,4
$T_{пл.}, ^\circ C$	-25,2	-47,9	+13,3
d_4^{20}	0,8802	0,8642	0,8611

Кумол $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ — легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость, не растворимая в воде. В промышленности получают алкилированием бензола пропиленом, а также при разложении терпенов и камфоры. Используют для получения фенола.

ЛЕКЦИЯ 7

ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

План лекции.

1. Одноатомные спирты.
2. Многоатомные спирты.
3. Простые эфиры.

1. Одноатомные спирты

1.1. Классификация, номенклатура, изомерия. Спиртами называются производные углеводородов, представляющие собой продукты замещения атома (атомов) водорода на гидроксильную группу — OH. В зависимости от того, какое количество атомов водорода замещено, спирты бывают одноатомными и многоатомными. Число OH-групп в молекуле спирта характеризует *атомность* последнего. Наибольшее значение имеют предельные одноатомные спирты, состав которых может быть выражен общей формулой — $C_NH_{2N+1}OH$ или $R-OH$.

Несколько первых членов гомологического ряда спиртов и их названия по радикально-функциональной, заместительной и рациональной номенклатурам приведены ниже:

- CH_3OH метиловый метанол карбинол спирт
- C_2H_5OH этиловый этанол метилкарбинол спирт
- $n-C_3H_7OH$ пропиловый пропан-1-ол этилкарбинол спирт
- $n-C_4H_9OH$ бутиловый бутан-1-ол пропилкарбинол спирт
- $n-C_5H_{11}OH$ амиловый пентан-1-ол бутилкарбинол спирт

По радикально-функциональной номенклатуре название спиртов образуется из названия радикалов и слова «спирт», выражающего функциональное название класса, например, *этиловый спирт*.

Международная IUPAC- номенклатура: к тривиальному названию углеводорода, производным которого является спирт, добавляют окончание -ол (алканола). Локант указывает номер атома углерода, при котором расположен гидроксил.

Главная углеродная цепь выбирается так, чтобы она включала углерод, несущий гидроксильную группу. Начало нумерации цепи так же определяет гидроксил.

По рациональной номенклатуре все спирты рассматриваются как производные метанола (CH_3OH), который исторически называется *карбинолом*, и в котором водородные атомы замещены на один или

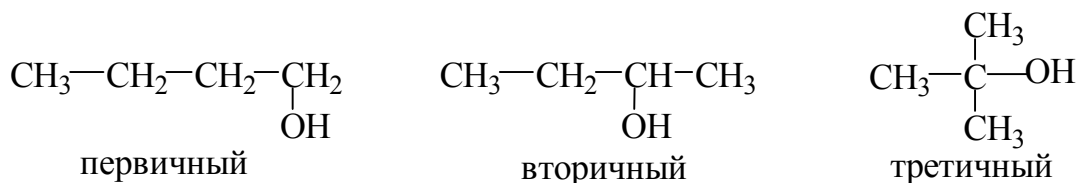
несколько радикалов. Название спирта составляют из названий *радикалов* и слова — *карбинол* (табл.14).

Таблица 14

Изомерия и номенклатура бутиловых спиртов (C₄H₉OH)

Структурная формула спирта	Названия спиртов		
	радикально-функциональное	международное	рациональное
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутиловый спирт (первичный)	бутан-1-ол	пропилкарбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	втор. бутиловый спирт	бутан-2-ол	метилэтилкарбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутиловый спирт (первичный)	2-метилпропан-1-ол	изопропилкарбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет. бутиловый спирт	2-метилпропан-2-ол	триметилкарбинол

Изомерия предельных одноатомных спиртов обусловлена строением углеродного скелета и положением OH- группы. Метиловый и этиловый спирты не имеют изомеров. В зависимости от положения гидроксильной группы (при первичном, вторичном или третичном C-атоме) спирты могут быть первичными, вторичными или третичными.



Для бутанола известно 4 изомера. Число изомеров в ряду спиртов быстро растет: C₅ — 8 изомеров, C₆ — 17, C₁₀ — 507.

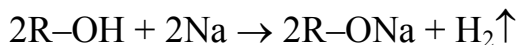
1.2. Физические свойства. Газов в гомологическом ряду спиртов нет. Низшие спирты — подвижные жидкости, начиная с C₁₂H₂₅OH до C₂₀H₄₁OH — маслообразные, а с C₂₁H₄₃OH — твердые вещества. $T_{\text{кип}}$ их значительно выше, чем углеводородов с тем же числом C-атомов: $T_{\text{кип}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 78\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{кип}}^{\text{CH}_4} = -164,5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = -88,6\text{ }^\circ\text{C}$). Первичные спирты изостроения имеют более

низкие температуры кипения, чем нормальные первичные спирты. Более высокие $T_{\text{кип}}$ спиртов обусловлены ассоциацией их молекул друг с другом за счет образования межмолекулярной водородной связи. Поэтому метанол — жидкость, а метан — газ. Чтобы разрушить водородные связи, необходимо затратить энергию, например нагреть.

Спирты легче воды: их плотности меньше 1 (плотность этанола $0,8 \text{ г/см}^3$). Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой во всех соотношениях.

По мере увеличения и усложнения углеводородных радикалов растворимость спиртов уменьшается. Бутиловый спирт растворяется частично. Высшие спирты в воде не растворяются, то есть выталкиваются из воды.

1.3. Химические свойства. *Кислотно-основные свойства спиртов.* Спирты реагируют со щелочными металлами (Na, K и т. д.) с образованием алкоголятов.

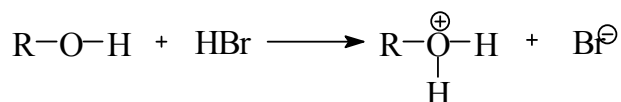


Реакция протекает не так бурно, как с водой. Причем с увеличением молярной массы спирта его активность в указанной реакции уменьшается. *Первичные спирты значительно активнее в реакциях со щелочными металлами, чем изомерные им вторичные и, особенно, третичные.*

Спирты в данной реакции проявляют свойства кислот, но они еще более слабые кислоты, чем вода: $K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-16}$; $K_a^{\text{CH}_3\text{OH}} = 10^{-17}$; $K_a^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10^{-18}$. Последнее объясняется электронодонорным влиянием радикала на гидроксильную группу.

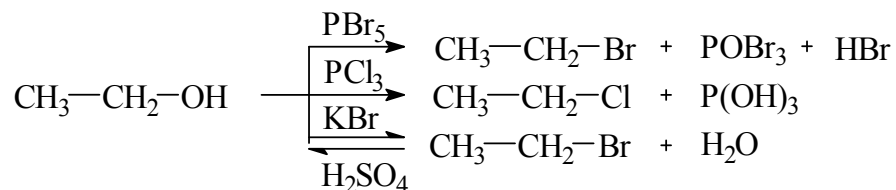
Как и вода, спирты проявляют и основные свойства, они могут реагировать на холоде и морозе с сильными кислотами, образуя соли оксония.

Основные свойства спиртов убывают в противоположном порядке по сравнению с кислотными свойствами, то есть от третичных к первичным спиртам.

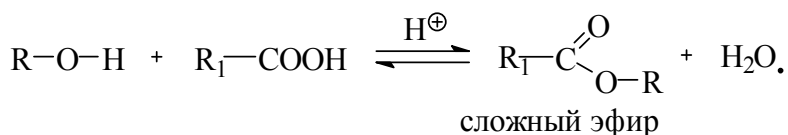


Спирты — нейтральные вещества: они не показывают ни кислот, ни щелочной реакции на лакмус, не проводят электрический ток.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген возможно при действии галогеноводородов в присутствии серной кислоты или трех- или пятигалоидного фосфора.



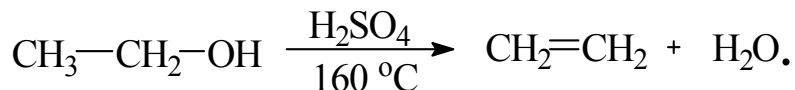
Взаимодействие спиртов с кислотами называют реакцией *этерификации*. В результате этерификации образуются сложные эфиры.



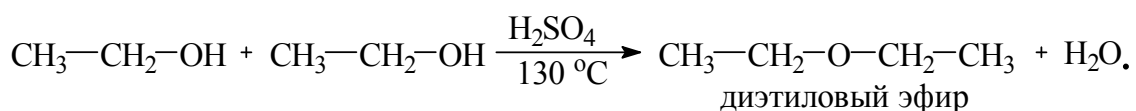
Легче всего этерификации подвергаются первичные спирты, труднее — вторичные и наиболее трудно этерифицируются третичные спирты.

Дегидратация спиртов под действием водоотнимающих средств (H_2SO_4):

– внутримолекулярная;



– межмолекулярная.



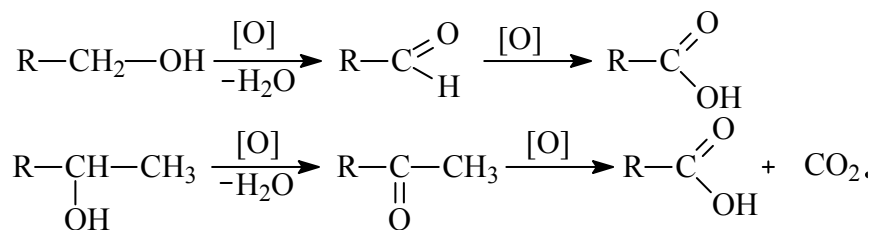
Видно, что результат реакции зависит от условий ее проведения. В первом случае образующаяся вначале при смешивании H_2SO_4 (избыток) со спиртом алкилсерная кислота при нагревании разлагается, вновь выделяя серную кислоту и этиленовый углеводород.

Во втором случае образующаяся вначале алкилсерная кислота реагирует со второй молекулой спирта с образованием молекулы простого эфира.

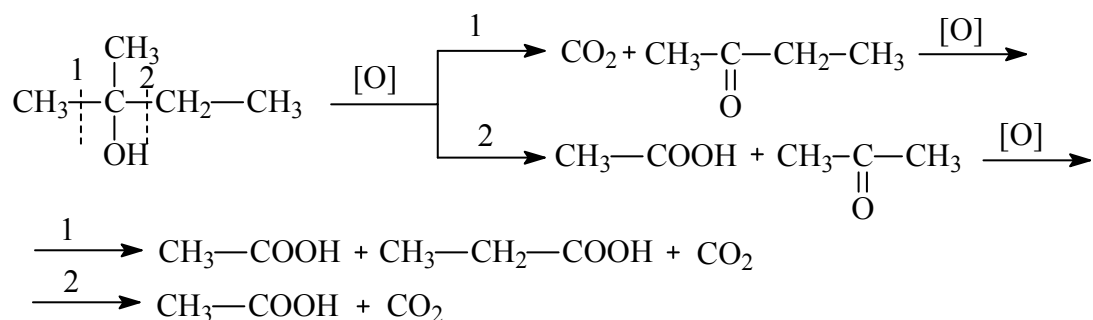
Окисление спиртов кислородом воздуха возможно при высокой температуре с образованием CO_2 и H_2O (процесс горения). Метанол

и этанол горят почти бесцветным пламенем, высшие — более ярким коптящим. Это связано с увеличением относительного содержания углерода в молекуле. Кислые растворы KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляют первичные спирты до альдегидов, а вторичные — до кетонов. При этом малиновый раствор KMnO_4 обесцвечивается, а оранжевый раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ становится зеленым $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$.

Дальнейшее окисление альдегидов и кетонов приводит к получению карбоновых кислот.



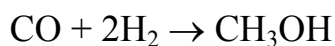
Третичные спирты в мягких условиях устойчивы к действию окислителей, а в жестких — разрушаются, образуя смесь кетонов и карбоновых кислот.



При пропускании паров первичных и вторичных спиртов над поверхностью мелкораздробленных металлов (Cu , Fe) происходит их *дегидрирование* и образуются карбонильные соединения.

Способы получения спиртов см. в литературе [1], с. 569–576.

1.4. Отдельные представители. *Метиловый спирт* ядовит. В то же время он используется как растворитель, как сырье для получения формальдегида, им денатурируют этиловый спирт и применяют как горючее. В промышленности метанол получают, пропуская синтез-газ (CO и H_2) под давлением над нагретым катализатором (ZnO и др.), а также при сухой перегонке древесины (отсюда его тривиальное название — *древесный спирт*).

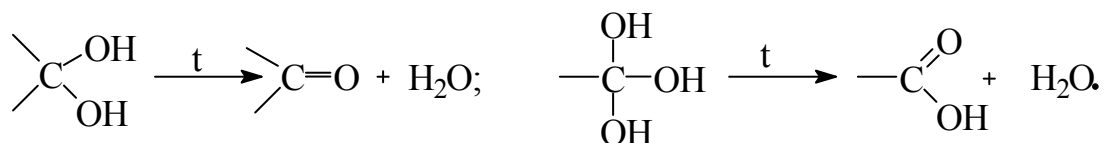


Легко воспламеняется, $T_{\text{всп.}} = 8^\circ\text{C}$. Пары спирта с воздухом образуют взрывоопасные смеси. При контакте с сильными окислителями (дымящаяся HNO_3 , CrO_3 и Na_2O_2) метанол самовозгорается.

Этиловый спирт (этанол, винный спирт). Бесцветная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. С водой образует азеотроп (96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\% \text{H}_2\text{O}$). Химическим способом, осушая CaO , CuSO_4 , Ca , можно получить абсолютный спирт. Используется при получении каучуков, а также как растворитель, в парфюмерии (духи, одеколоны), горючее, дезинфицирующее средство, алкогольный напиток, на его основе готовят лекарства. Легко воспламеняется — $T_{\text{всп.}} = 13^\circ\text{C}$. С добавкой ядовитых дурно пахнущих и окрашенных веществ он называется денатуратом. Получают спирт в результате брожения сахаристых веществ, из целлюлозы (гидролизный спирт), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты, восстановлением водородом уксусного альдегида, который, в свою очередь, получают по реакции Кучерова с использованием ацетилена. *Добавка метилового и этилового спиртов к моторному топливу способствует полноте сгорания топлива и устраняет загрязнение атмосферы.* Физиологически этиловый спирт действует на организм как наркотик, разрушающий психику и вызывающий алкоголизм.

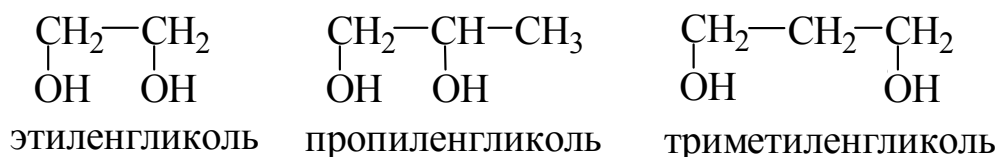
2. Многоатомные спирты

Двухатомные спирты называются *гликолями*, трехатомные — *глицеринами*. По международной заместительной номенклатуре их называются алкандиолами и алкантриолами. Спирты с двумя или тремя гидроксильными группами при одном и том же углеродном атоме обычно в свободном виде не существуют; при попытках их получения они разлагаются, выделяя воду и превращаясь в соединение с карбонильной группой — альдегиды, кетоны или кислоты.



Поэтому первым представителем двухатомных спиртов является производное этана состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ с гидроксильными группами при различных углеродных атомах — *этан-1,2-диол*, или тривиально — *этиленгликоль* (гликоль). Пропану соответствует уже два двух-

атомных спирта — пропан-1,2-диол, или пропиленгликоль, и пропан-1,3-диол, или триметиленгликоль.



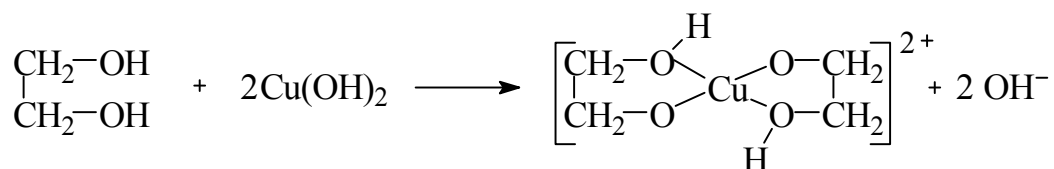
Гликоли, у которых есть две спиртовые гидроксильные группы, расположены в цепи рядом — при соседних атомах углерода, называются α -гликолями (например, этиленгликоль, пропиленгликоль).

Гликоли со спиртовыми группами, расположенными через один углеродный атом, называются β -гликолями (триметиленгликоль). Среди двухатомных спиртов *этиленгликоль* представляет наибольший интерес. В огромных количествах его используют в качестве *антифриза* для охлаждения цилиндров автомобилей, тракторов и авиационных двигателей; при получении лавсана (полиэфир этиленгликоля с терефталевой кислотой).

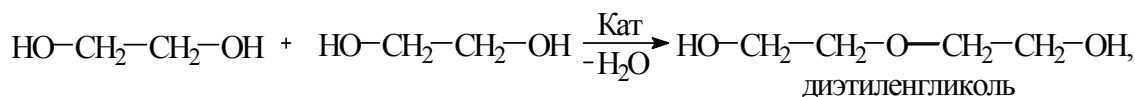
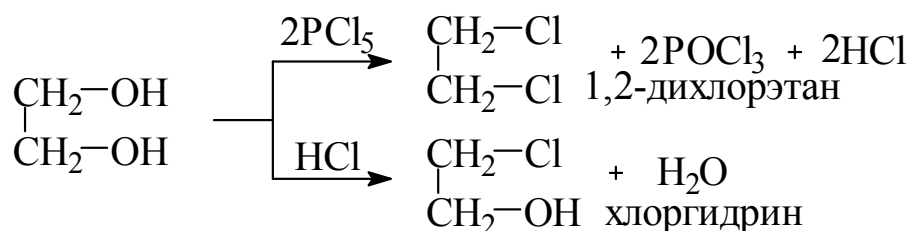
Этиленгликоль — бесцветная сиропообразная горючая жидкость, не имеющая запаха, сладкая на вкус, ядовита. Смешивается с водой и этанолом в любых соотношениях. $T_{\text{кип.}} = 197^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -13^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,114 \text{ г/см}^3$.

Дает все реакции, характерные для одноатомных спиртов, причем в них может участвовать одна или обе спиртовые группы. Вследствие наличия двух НО-групп гликоли обладают более кислыми свойствами, чем одноатомные спирты, хотя и не дают кислой реакции на лакмус и не проводят электрического тока.

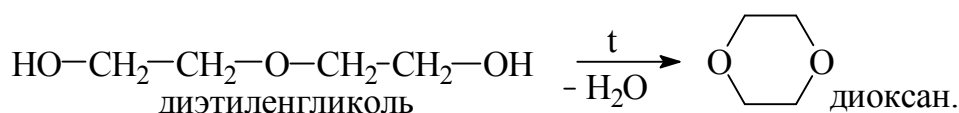
В отличие от одноатомных спиртов они растворяют гидроксиды тяжелых металлов. Например, при приливании этиленгликоля к голубому студенистому осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется синий раствор гликолята меди.



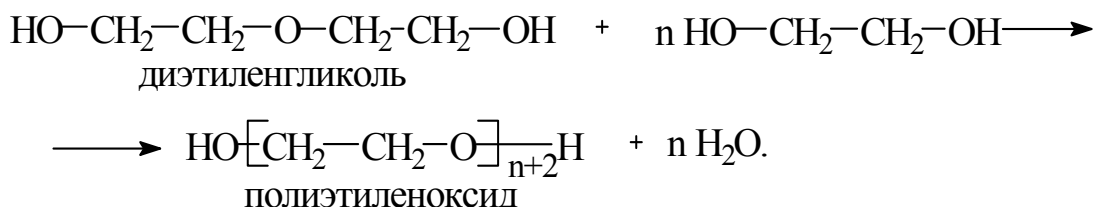
Эта реакция используется для обнаружения α -гликолей. При действии PCl_5 обе гидроксидные группы замещаются на хлор; при действии HCl — замещается только одна НО-группа и образуются так называемые *хлоргидрины* гликолей.



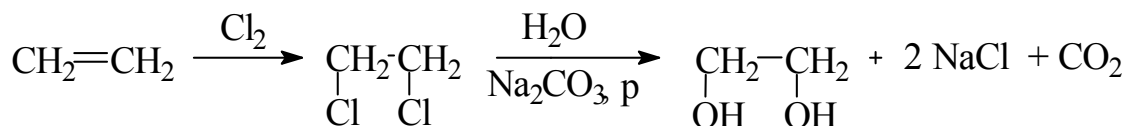
При дегидратации из двухмолекул этиленгликоля образуется диэтиленгликоль, который может, выделяя внутримолекулярно одну молекулу воды, превращаться в циклическое соединение с двумя группами простого эфира — *диоксан*:



С другой стороны, диэтиленгликоль может реагировать со многими молекулами этиленгликоля, образуя *полигликоли* — высокомолекулярные соединения, содержащие множество группировок простого эфира.



Полигликоли используются в производстве неионогенных синтетических моющих средств, смачивателей, пенообразователей. Этиленгликоль получают щелочным гидролизом 1,2-дихлорэтана, а последний — хлорированием этилена.



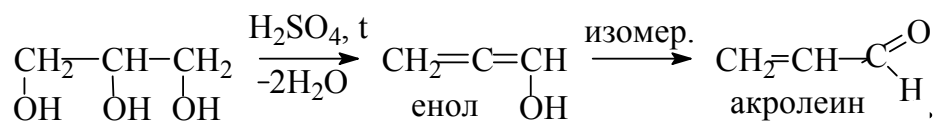
Этиленгликоль может быть получен и прямым окислением этилена водным раствором KMnO_4 (реакция Е.Е. Вагнера, 1886 г.), но с небольшим выходом.

Глицерин. В природе в свободном виде почти не встречается, но широко распространены его производные — сложные эфиры с высшими карбоновыми кислотами (жиры и масла), которые имеют большое биологическое и практическое значение. Сам глицерин используется в парфюмерии, фармации, в текстильной и пищевой промышленности, для получения нитроглицерина и т. д.

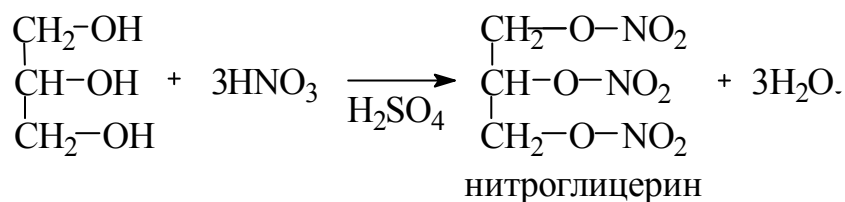
Глицерин — бесцветная, вязкая и горючая жидкость, без запаха, сладкая на вкус, не ядовита. Очень гигроскопичен, смешивается с водой и этанолом в любых пропорциях. $T_{\text{кип.}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением), $d_4^{20} = 1,26\text{ г/см}^3$. $T_{\text{кип.}}$, плотность и вязкость глицерина более высокие, чем у одноатомных спиртов, так как он образует больше водородных связей. Это же ведет к более высокой гигроскопичности и растворимости в воде. Глицерин нельзя хранить рядом с сильными окислителями, контакт с которыми приводит к возникновению пожара. Например, взаимодействие с KMnO_4 , Na_2O_2 , CaOCl_2 приводит к самовоспламенению глицерина.

Кислотность спиртовых групп в глицерине еще выше, чем у гликоля. В реакциях может участвовать одна, две или три группы. Глицерин также как и этиленгликоль растворяет $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образуя интенсивно синий раствор глицерата меди. Тем не менее, как и одно- и двухатомные спирты, нейтрален на лакмус. Гидроксильные группы глицерина замещаются на галогены.

При действии водоотнимающих средств или при нагревании глицерин претерпевает дегидратацию. При этом образуется неустойчивый непредельный спирт с гидроксильной группой при углероде с двойной связью (енол), который изомеризуется в непредельный альдегид акролеин, обладающий резким, раздражающим запахом (как дым пригоревших жиров).



При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии H_2SO_4 идет следующая реакция.



Нитроглицерин — тяжелое масло ($d^{15} = 1,601 \text{ г/см}^3$), не растворимое в воде, но хорошо растворимое в спирте и других органических растворителях. При охлаждении кристаллизуется ($T_{\text{пл.}} = 13^\circ\text{C}$), очень ядовит.

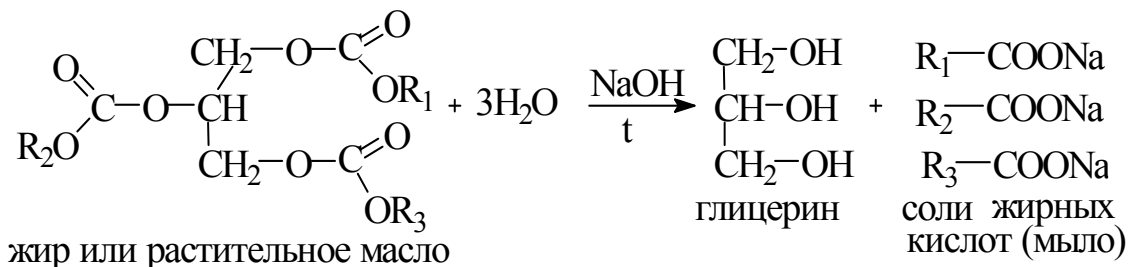
Нитроглицерин — сильное бризантное взрывчатое вещество. Впервые его производство для военных целей организовал Альфред Нобель, заработав себе колоссальное состояние. Проценты от того капитала используются до сих пор в качестве премиального фонда (Нобелевские премии). При ударе и детонации нитроглицерин мгновенно разлагается с выделением огромного количества газов.



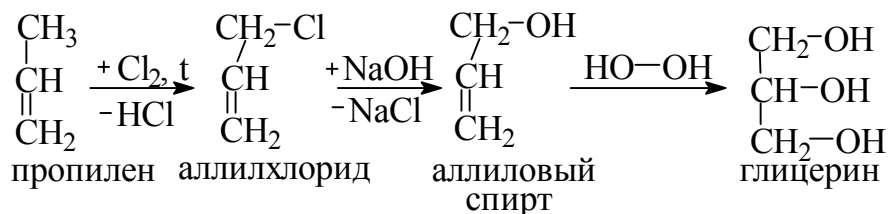
Для обеспечения безопасности при проведении взрывных работ его используют в виде так называемого *динамита* — смеси, состоящей из 75% нитроглицерина и 25% инфузорной земли (горная порода из кремнистых оболочек диатомовых водорослей).

Спиртовой раствор нитроглицерина (1% мас.), не обладающий взрывчатыми свойствами, применяют в качестве сосудорасширяющего средства при лечении болезней сердца.

В технике глицерин получают гидролизом (омылением) природных жиров и масел.



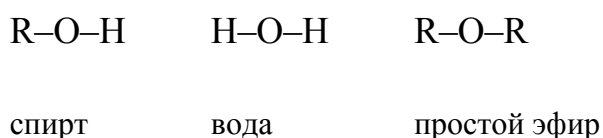
В настоящее время глицерин получают и синтетически из газов крекинга нефти или пропилена. По одному из вариантов синтеза, пропилен хлорируют при высокой температуре (400–500 °C), полученный хлористый аллил путем гидролиза переводят в аллиловый спирт.



На спирт действуют перекисью водорода, которая в присутствии катализатора при нагревании присоединяется к аллиловому спирту по двойной связи с образованием глицерина.

3. Простые эфиры

Простыми эфирами называют производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы спирта на углеводородный остаток. Эти соединения можно рассматривать и как производные воды, в молекуле которой углеводородные остатки замещают оба атома водорода:



Углеводородные радикалы могут быть либо одинаковыми, либо различными; эфиры, в которых с кислородом соединены углеводородные остатки, называются *смешанными простыми эфирами*.

3.1. Номенклатура и изомерия. Для эфиров наиболее употребительны радикально-функциональные названия. Их образуют из названий радикалов, связанных с кислородом, и слова «эфир» (функциональное название класса); названия различных радикалов перечисляют в порядке возрастания их сложности (номенклатура ИЮПАК рекомендует алфавитное перечисление радикалов).

CH_3-O-CH_3 (диметиловый эфир (метоксиметан))

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (диэтиловый (или этиловый) эфир (этоксипропан))

$CH_3-O-CH_2-CH_3$ (метилэтиловый эфир (метоксиэтан))

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ метилпропиловый эфир (метоксиэтан)
(1-метоксипропан — м. н.)

Нетрудно заметить, что диэтиловый и метилпропиловый эфиры имеют одинаковый состав $C_4H_{10}O$, то есть это изомеры. В их молекулах радикалы, соединенные с кислородом, различаются составом. Эфирам присуща и изомерия строения радикалов.

Так, изомером метилпропилового эфира является метилизопропиловый эфир. Следует заметить, что простые эфиры изомерны одноатомным спиртам. Например, один и тот же состав C_2H_6O имеют диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 и этиловый спирт CH_3-CH_2-OH . А со-

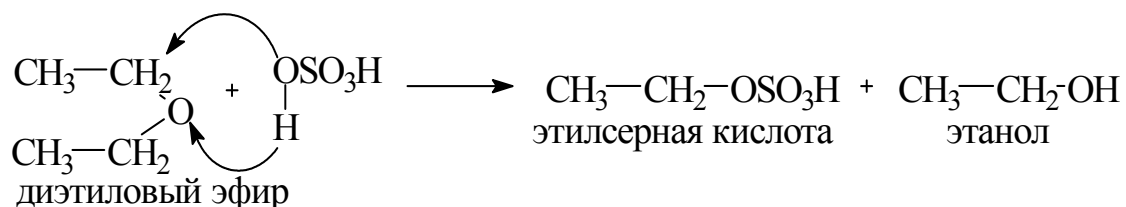
ставу $C_4H_{10}O$ отвечают не только диэтиловый, метилпропиловый и метилизопропиловый эфиры, но и 4 бутиловых спирта состава C_4H_9OH .

3.2. Физические свойства. Диметиловый и метилэтиловый эфиры при нормальных условиях — газы ($T_{кип} = -23,7\text{ }^{\circ}C$ и $+10,8\text{ }^{\circ}C$, соответственно). Диэтиловый эфир — уже жидкость ($T_{кип.} = 35,6\text{ }^{\circ}C$). Низшие простые эфиры кипят ниже, чем спирты, из которых они получены, или чем изомерные им спирты.

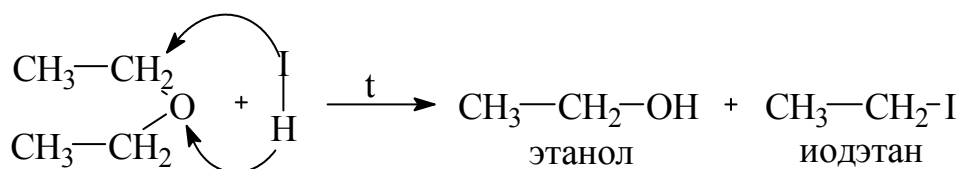
Это объясняют тем, что молекулы эфиров, в отличие от молекул спиртов, не ассоциированы за счет водородных связей, так как не содержат гидроксильных групп. Простые эфиры мало растворимы в воде; в свою очередь, вода в небольшом количестве растворяется в низших эфирах.

3.3. Химические свойства. Главной особенностью простых эфиров является их *химическая инертность*. В отличие от сложных эфиров они *не гидролизуются* и *не разлагаются* водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры в отличие от спиртов при обычных температурах не реагируют с металлическим натрием, так как их молекулы не содержат активного водорода.

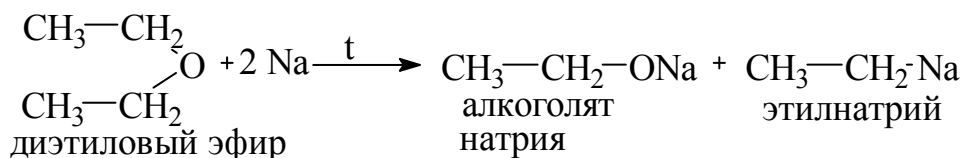
Расщепление простых эфиров происходит под действием некоторых кислот. Например, концентрированная (особенно дымящаяся) серная кислота поглощает пары простых эфиров, и при этом образуется *сложный эфир серной кислоты* (этилсерная кислота) и спирт.



Иодистоводородная кислота также разлагает простые эфиры, в результате чего получают галогеналкил и спирт.

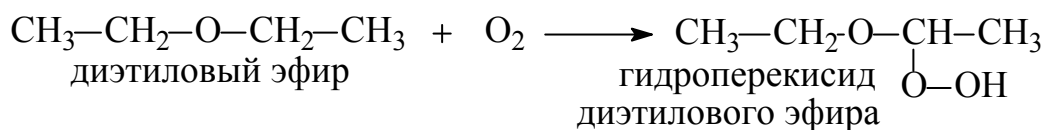


При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения. Способы получения эфиров смотри в литературе [1], с. 594–596.



3.4. Представители простых эфиров. *Диэтиловый (этиловый или серный) эфир.* Имеет большое практическое значение, отчего называется просто *эфиром*. Получают, главным образом, дегидратацией этилового спирта при действии концентрированной H_2SO_4 (В. Кордус, 1540 г.). В настоящее время диэтиловый эфир получают, пропуская пары этилового спирта над окисью алюминия (Al_2O_3), нагретой до 240–260 °С.

Диэтиловый эфир — бесцветная легколетучая жидкость с характерным (эфирным) запахом. $T_{\text{кип.}} = 35,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{крист.}} = -117,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,714 \text{ г/см}^3$, то есть эфир легче воды. Малорастворим в воде (6,5 г в 100 г воды при 20 °С). С этанолом эфир смешивается в любых соотношениях. Работать с ним следует весьма осторожно, помня, что он очень горюч, а пары его с воздухом образуют взрывоопасные смеси. При длительном хранении, особенно на свету, эфир окисляется кислородом воздуха, образуя так называемые *перекисные соединения*, разлагающиеся со взрывом при нагревании.



Эфир очень хороший растворитель жиров, масел, смол и других органических веществ, и его широко используют для этой цели, часто в смеси со спиртом. Очищенный эфир применяют в медицине как средства для общего наркоза при хирургических операциях.

ЛЕКЦИЯ 8

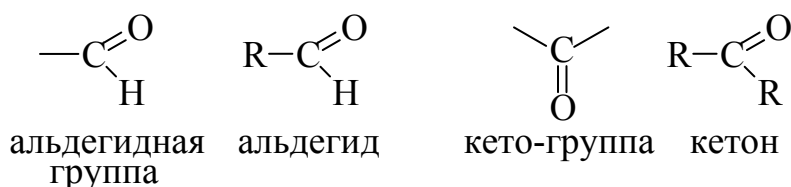
ОКСОСОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

План лекции.

1. Альдегиды и кетоны.
2. Отдельные представители альдегидов и кетонов.

1. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны представляют собой производные углеводородов, в молекулах которых имеется карбонильная группа ($>\text{C}=\text{O}$). Альдегидами называют соединения, у которых карбонильная группа связана с одним или двумя H-атомами. У кетонов при C-атоме карбонильной группы находятся два углеводородных остатка. Строение альдегидов и кетонов можно представить следующим общими формулами.

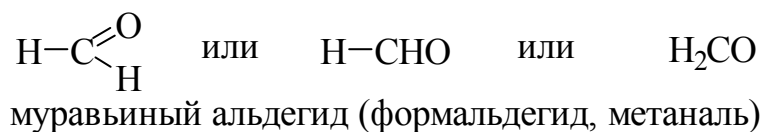


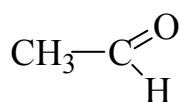
По международной номенклатуре карбонильная группа называется также оксогруппой, а альдегиды и кетоны — соответственно оксо-соединениями. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

1.1. Номенклатура и изомерия альдегидов. Наиболее употребительны тривиальные названия альдегидов, происходящие от соответствующих названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении. Простейший альдегид содержит один атом углерода, он называется *муравьиным* или *формальдегидом* (от. лат. *formiga* — «муравей»).

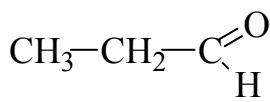
Это единственный альдегид, в котором карбонильная группа связана с двумя H-атомами. Тривиальные и международные названия других альдегидов образуются аналогично.

Его строение выражают следующими формулами.

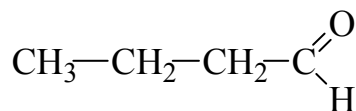




уксусный
альдегид
(этаналь)

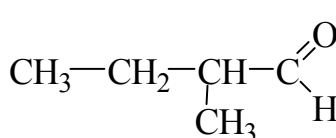


пропионовый
альдегид
(пропаналь)

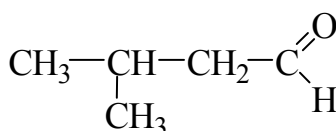


масляный
альдегид
(бутаналь)

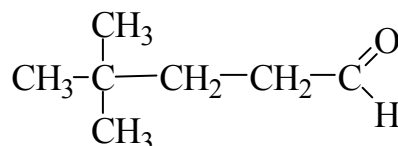
По номенклатуре ИЮПАК названия альдегидов производят от названий нормальных углеводородов, добавляя суффикс «-аль». Выбирая в формуле родовую структуру (главную углеродную цепь), в нее включают С-атом альдегидной группы. Нумерацию цепи начинают с этого С-атома, опуская цифру 1 в названии соединения, поскольку альдегидная группа всегда находится в начале цепи.



2-метилбутаналь

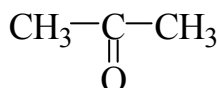


3-метилбутаналь

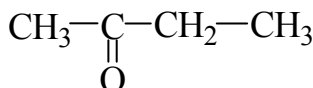


4,4-диметилпентаналь

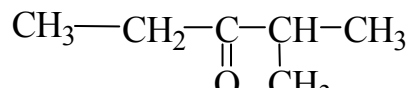
Названия кетонов по радикально-функциональной номенклатуре составляют, перечисляя радикалы в *порядке старшинства* и заканчивая словом «кетон», а по международной — названия кетонов производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним суффикс «-он».



диметилкетон
пропанон
(ацетон)



метилэтилкетон
бутанон



этилизопропилкетон
2-метилпентан-3-он

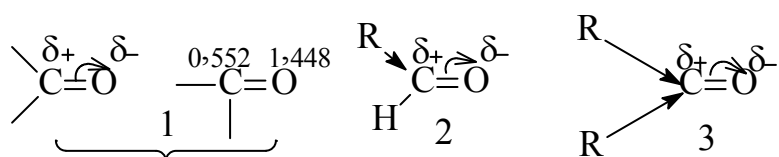
1.2. Физические свойства. Первый представитель альдегидов формальдегид — газообразное вещество, ацетальдегид — уже летучая жидкость, следующие гомологи — жидкости, $T_{\text{кип.}}$ которых по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах закономерно возрастают. Высшие по числу углеродных атомов — альдегиды — твердые вещества. Формальдегид и ацетальдегид хорошо растворяются в воде, растворимость последующих гомологов постепенно уменьшается. Низшие альдегиды обладают резкими характерными запахами.

Среди кетонов при нормальных условиях нет газообразных веществ: уже ацетон — жидкость; высшие кетоны — твердые вещества.

Для кетонов характерен не очень сильный и даже приятный запах, на чем основано применение некоторых из них в парфюмерии. Низшие кетоны смешиваются с водой.

1.3. Химические свойства. Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны.

Кислород карбонильной группы более электроотрицателен, чем углерод, поэтому π -электроны двойной связи смещены к кислороду (1). Эта связь значительно поляризована, чем и объясняется высокая активность карбонильной группы в реакциях с нуклеофильными реагентами.

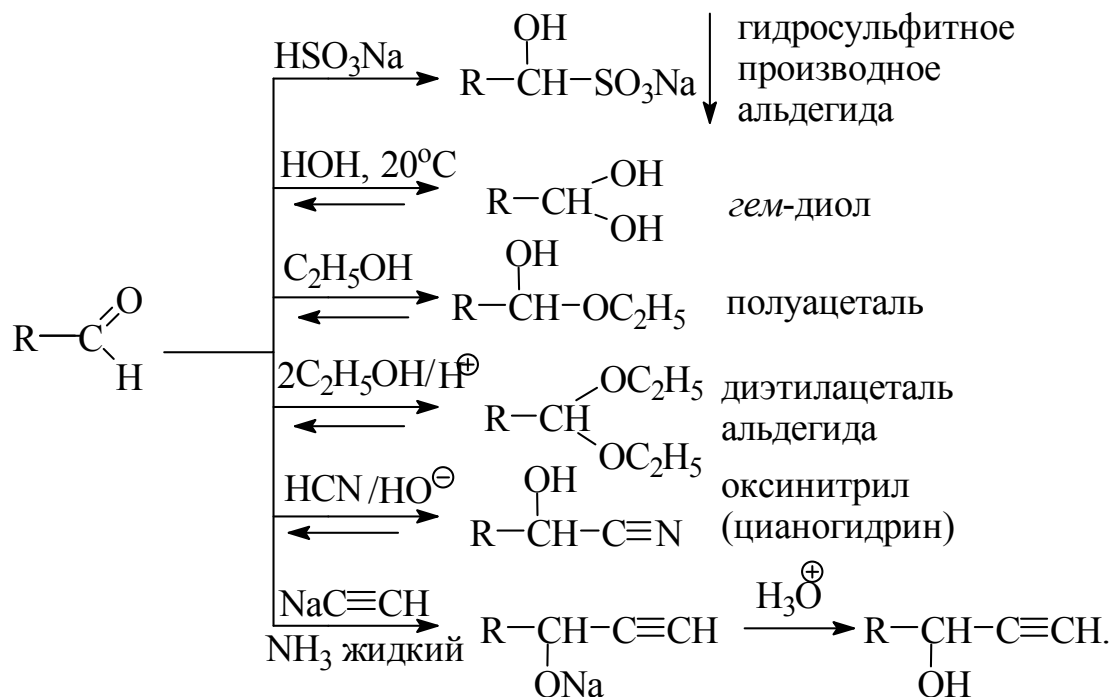
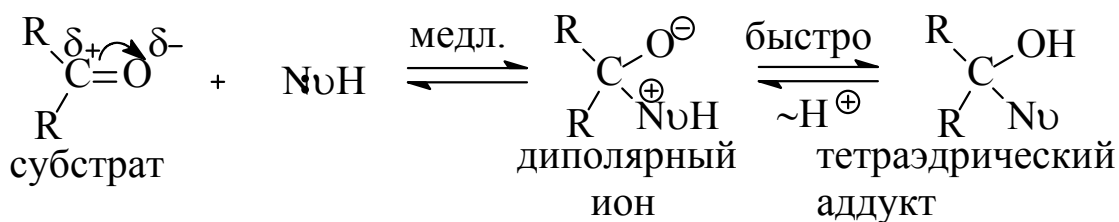


Алкильные радикалы обладают электронодонорными свойствами (+I-эффект), поэтому смещают электроны к карбонильному С-атому (2), уменьшая на нем частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому реакционная способность карбонильной группы в уксусном альдегиде $\text{CH}_3\text{—CH=O}$ уже несколько меньше, чем в муравьином CH_2O , в котором карбонильный углерод не связан с алкилом. В ряду альдегидов реакционная способность уменьшается по мере усложнения алкильных радикалов. В кетонах под влиянием двух радикалов пространственная доступность и положительный заряд карбонильного С-атома еще более уменьшены и, следовательно, активность карбонильной группы будет более низкой, чем у альдегидов (3).

Для карбонильных соединений характерны следующие химические свойства:

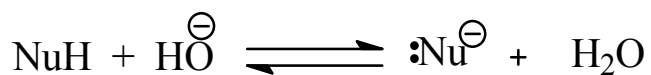
- реакции нуклеофильного присоединения (Ad_N -реакции);
- реакции присоединения-отщепления с N-нуклеофилами;
- $\text{C}_\alpha\text{—H}$ -кислотность и альдольно-кетоновая конденсация;
- окислительно-восстановительные реакции;
- реакции замещения H-атомов в радикале.

Реакции нуклеофильного присоединения (Ad_N) по карбонильной группе идут легко как с анионами (HSO_3^- , $-\text{CN}$, $\text{HC}\equiv\text{C}-$), так и нейтральными нуклеофилами (HOH , ROH , RNH_2) и могут быть представлены схемой.



Реакции с S-, O- и C-нуклеофилами, как правило, обратимы, и со слабыми нуклеофилами требуют кислотно-основного катализа. Кис-

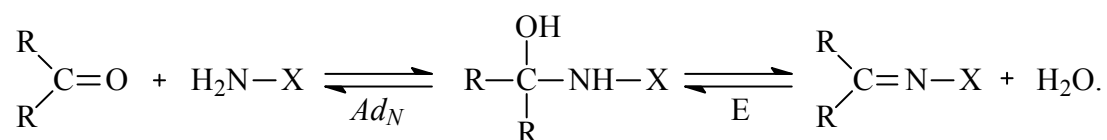
лота активирует субстрат, $\begin{array}{c} \text{R} \quad \delta+ \quad \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$, а основание — реагент, превращая его в более активную анионную форму.



Реакция с *гидросульфитом натрия* не требует катализатора, идет быстро при 20 °С и легко наблюдаема по появлению осадка. Используется для обнаружения альдегидов и метилкетонов, а также при разделении смесей, содержащих карбонильные соединения. При растворении в воде альдегиды частично переходят в *гидратную форму*, образуя нестойкие *гем-диолы*.

При смешении со спиртами альдегиды образуют *полуацетали* (спиртоэферы), которые при подкислении превращаются в полные *ацетали*. Ацетали при действии воды в *кислой среде* (но не в щелочной) разрушаются, снова образуя альдегид. Используют для защиты альдегидной группы от окисления. Циановодородную кислоту для реакции с оксосоединениями активируют, слегка подщелачивая. Образующиеся *циангидрины* используют для синтеза α -гидроксикарбоновых кислот. Ацетиленид натрия реагирует с альдегидами в жидком аммиаке, образуя алколяты алкинола, который при обработке кислотой превращается в непредельный спирт. Используют для наращивания углеродного скелета при синтезе сложных органических соединений.

Реакции присоединения-отщепления с N-нуклеофилами протекают по двухстадийной схеме: на стадии 1 идет Ad_N -реакция, на стадии 2 — отщепление воды, что приводит к образованию продукта с двойной углерод–азот связью ($>C=N-$).



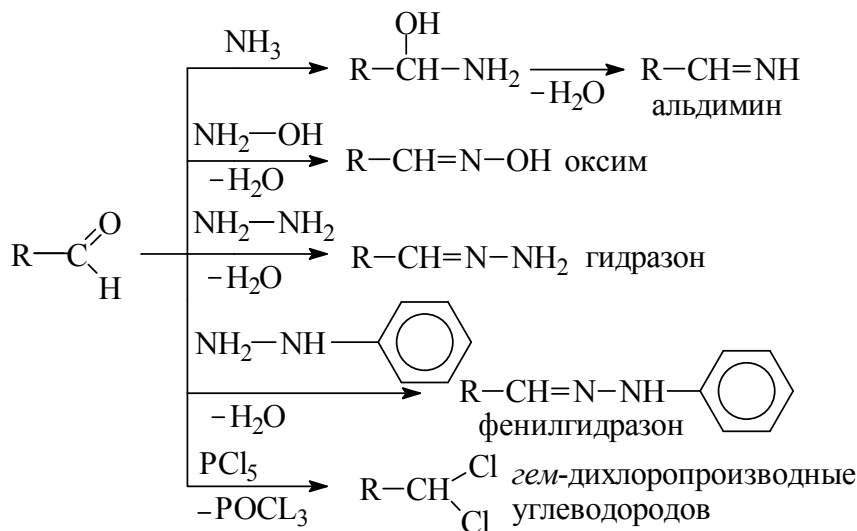
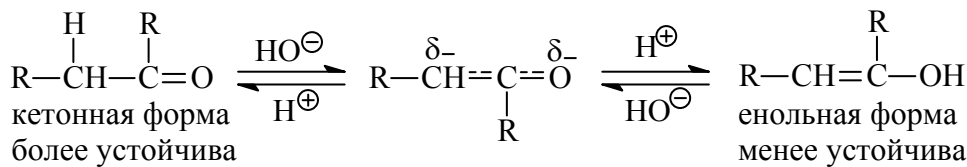
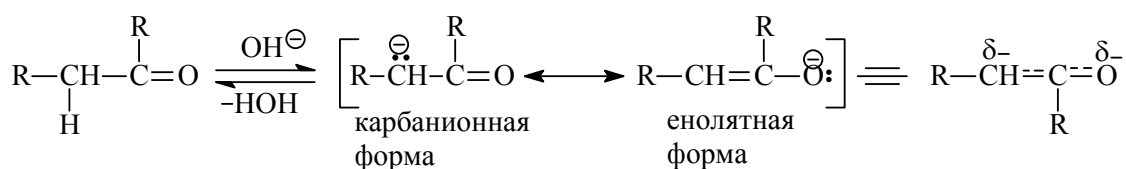
Эти реакции также ускоряются при кислотном или основном катализе, но требуют оптимального значения pH среды, так как сам нуклеофильный реагент тоже реагирует с кислотой. Незамещенные имины, образующиеся при взаимодействии альдегидов с аммиаком, не устойчивы и склонны к полимеризации.

Оксимы кетонов используют для получения амидов кислот, например, оксим циклогексанона превращают в ϵ -капролактam, из которого получают синтетическое волокно — *капрон*.

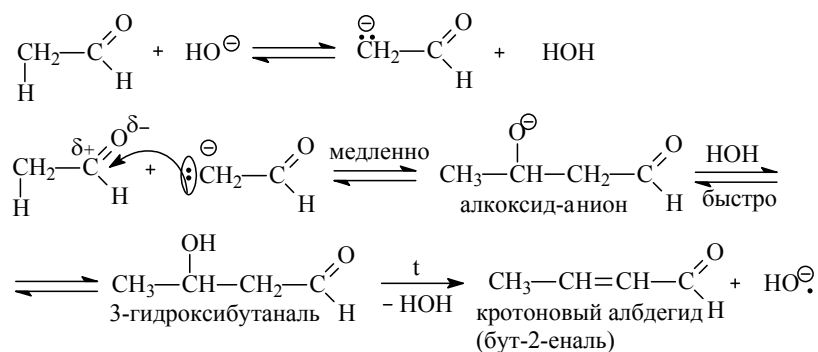
Гидразоны используют для восстановления карбонильных соединений до углеводов (по Кижнеру-Вольфу), а фенилгидразоны используют для идентификации карбонильных соединений по температуре плавления.

C-H-кислотность проявляют альдегиды и кетоны, имеющие хотя бы один H-атом в α -положении к карбонильной группе. Под действием оснований от C_α -атома отщепляется протон и образуется стабилизированный анион, проявляющий двойственные свойства: карбаниона и енолят-иона.

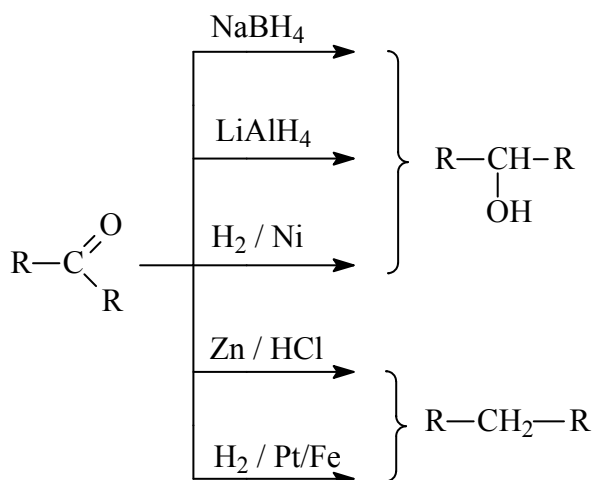
Амбидентный анион, присоединяя протон, может превратиться в исходную кетонную форму или в енольную.



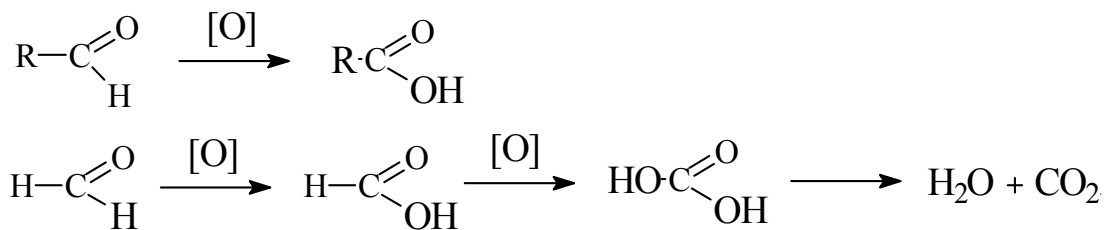
Обработка карбонильных соединений пентахлоридом фосфора приводит к геминальным дихлоропроизводным углеводородов. Кетонную и енольную формы называют *таутомерами*, а взаимный переход — *кето-енольной таутомерией*. Из-за С–Н-кислотности альдегиды и кетоны в присутствии оснований способны самоконденсироваться, образуя вначале β-гидроксикарбонильные соединения (*альдоли* или *кетолы*), они при нагревании отщепляют воду, превращаясь в α,β-ненасыщенные карбонильные соединения (А. Бородин, 1872):



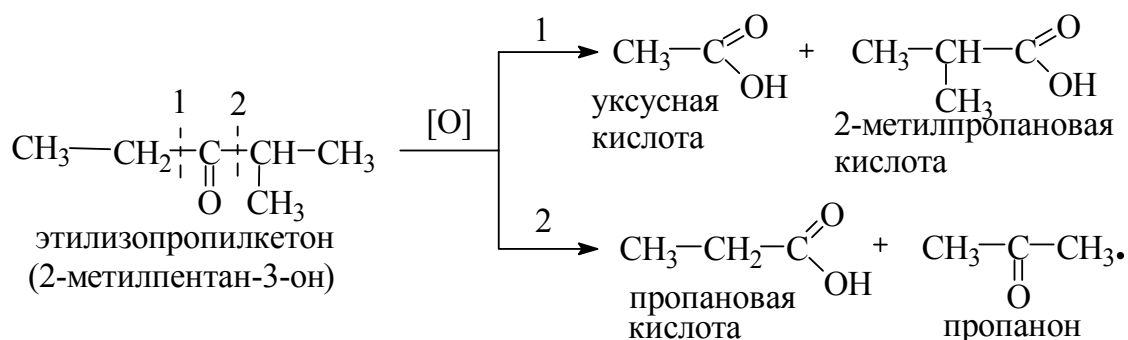
Окислительно-восстановительные реакции. Восстановление альдегидов и кетонов (присоединение водорода) возможно как при действии молекулярного водорода на твердофазном катализаторе (Ni, Pt, Pd), так и атомарного водорода ([H]) и гидрид-иона (H^-). В зависимости от реагента и его концентрации восстановление может идти либо до спиртов, либо до углеводородов, при этом альдегиды восстанавливаются в первичные, а кетоны — во вторичные спирты.



Реакции окисления альдегидов и кетонов протекают различно: альдегиды окисляются легко уже при действии мягких окислителей (и даже кислорода воздуха), образуя карбоновые кислоты без изменения числа углеродных атомов (муравьиный альдегид — муравьиная кислота — угольная кислота).

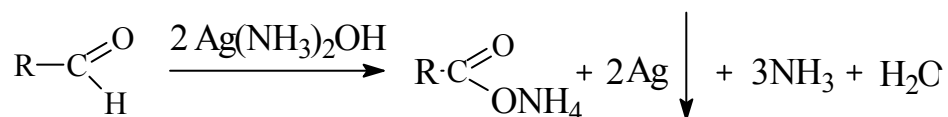


Кетоны окисляются значительно труднее, так как в их молекулах при уже окисленном углероде карбонильной группы нет водорода. По отношению к окислителям кетоны напоминают третичные спирты: устойчивы к действию мягких окислителей, а при действии жестких — окисляются с разрывом С—С-связей по обе стороны от карбонильной группы (правило Попова), в результате чего образуются кислоты и кетоны с меньшим числом углеродных атомов.



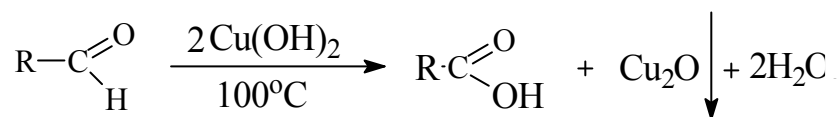
Различное отношение к действию слабых окислителей используют для анализа альдегидов и отличия их от кетонов.

Качественная реакция на альдегиды с аммиачным раствором оксида серебра.



В качестве реактива берут бесцветный раствор оксида серебра в водном аммиаке, который содержит комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При нагревании его с альдегидом, а иногда и на холоде, выпадает серебро, образующее на поверхности стеклянного сосуда зеркальный слой (реакция серебряного зеркала). Кетоны не окисляются оксидом серебра и этой реакции не дают.

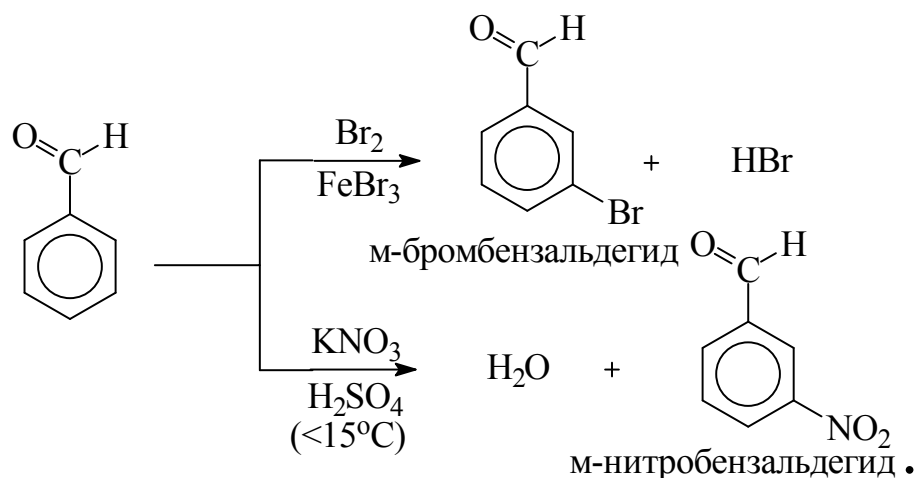
Другим широко применяемым для анализа альдегидов реагентом является гидроксид меди (II) голубого цвета — $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при нагревании окисляет альдегиды, восстанавливаясь до закиси меди, выпадающей в виде кирпично-красного осадка.



Обычно для реакции берут, так называемую, жидкость Фелинга, которую готовят, смешивая раствор сульфата меди со щелочным раствором соли винной кислоты. При нагревании с альдегидом интенсивный синий цвет реактива исчезает и из раствора выпадает кирпично-красный осадок оксида меди (I). *Кетоны этих реакций не дают.*

Реакция окисления-восстановления (диспропорционирования), открытая С. Канниццаро в 1853 г., возможна только для альдегидов, не имеющих водорода при α -атоме. Реакция идет при обработке альде-

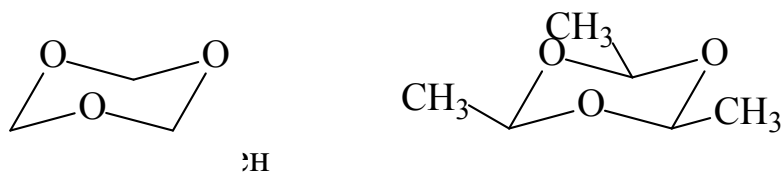
фильного замещения Н-атомов кольца, затрудняя их и ориентируя электрофил в мета-положение к карбонильной группе.



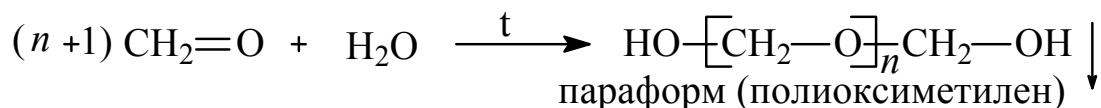
При осуществлении S_E -реакций ароматических альдегидов следует учитывать их склонность к окислению (даже кислородом воздуха). Способы получения альдегидов и кетонов можно посмотреть в литературе [1], с. 570–576.

2. Отдельные представители альдегидов и кетонов

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) — $\text{CH}_2=\text{O}$. Представляет собой бесцветное горючее вещество с острым раздражающим запахом. $T_{\text{кип.}} = -19,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -92^\circ\text{C}$. Растворим в воде, обычно используется в виде 33–40% водного раствора, который называют *формалином*. Газообразный формальдегид самопроизвольно полимеризуется, образуя циклический тример состава $(\text{CH}_2\text{O})_3$ — *триоксиметилен* с $T_{\text{пл.}} = 62^\circ\text{C}$, подобный тримеру уксусного альдегида (*паральдегид*), но не содержащий боковых метильных групп.



При длительном стоянии водных растворов формальдегида, особенно при низких температурах, а также при упаривании в них осаждается белый осадок — полимер формальдегида состава $(\text{CH}_2\text{O})_n$, который называют *полиоксиметиленом* (или *параформом*).



Он представляет собой смесь низкомолекулярных полиформальдегидов с величиной n от 10 до 50. При нагревании до 140–160 °С параформальдегид деполимеризуется и превращается в газообразный формальдегид; ускоряется в присутствии кислот. Вырабатывают формальдегид в больших количествах окислением метана и метанола. Из него получают мочевино-, меламино- и фенолоформальдегидные смолы и пластмассы на их основе. Полиформальдегид с большой молекулярной массой — ценный синтетический материал, используемый в качестве заменителя металлов. В кожевенной промышленности формальдегид применяется для дубления кожи, в медицине и санитарии — для дезинфекции. В агрономии используется для протравливания семян перед посевом (уничтожают паразитические споры). Так как он образуется при неполном сгорании различных органических веществ, то содержится в дыме угля, дерева; на этом основано консервирующее действие дыма при получении мясных и рыбных копченостей.

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ представляет собой бесцветную легколетучую, легковоспламеняющуюся жидкость с сильным характерным запахом прелых яблок. $T_{\text{кип.}} = +20,8$ °С, $T_{\text{пл.}} = -122,6$ °С. Хорошо растворим в воде. В присутствии капли серной кислоты полимеризуется, образуя жидкий тример состава $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ — называемый *паральдегидом*. При низких температурах получается кристаллический тетрамер состава $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$ так называемый метальдегид. Оба полимера при нагревании с серной кислотой деполимеризуются. Используют ацетальдегид для многих промышленных синтезов. Особенно важно окисление его в уксусную кислоту, превращение в этилацетат (по реакции Тищенко); может быть восстановлен в этиловый спирт. *Ацетон* (диметилкетон) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ представляет собой бесцветную, легковоспламеняющуюся жидкость с довольно приятным запахом ($T_{\text{кип.}} = 56,1$ °С, $T_{\text{пл.}} = -94,3$ °С). Смешивается с водой. Ацетон является ценным растворителем (в производстве лаков, искусственного шелка, взрывчатых веществ) и исходным веществом в синтезе разнообразных органических соединений. *Циклогексанон* (анон) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ — легковоспламеняющаяся бесцветная маслянистая жидкость с запахом мяты ($T_{\text{пл.}} = -31,2$ °С; $T_{\text{кип.}} = 155,7$ °С), труднорастворимая в воде.

ЛЕКЦИЯ 9

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

План лекции.

1. Насыщенные одноосновные кислоты.
2. Физические свойства.
3. Химические свойства.
4. Отдельные представители карбоновых кислот.

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько карбоксильных групп ($-\text{COOH}$).

В этой сложной функциональной группе соединены друг с другом две кислородсодержащие группы: карбонильная ($>\text{C}=\text{O}$) и гидроксильная или окси-группа ($-\text{OH}$); отсюда и происходит название — карбоксильная группа. Водород гидроксильной группы, входящей в карбоксильную группу, обуславливает кислотные свойства карбоновых кислот; поэтому число карбоксильных групп характеризует основность кислоты. Молекулы одноосновных (монокарбоновых) кислот содержат одну карбоксильную группу, двухосновных (дикарбоновых) кислот — две карбоксильные группы.

1. Насыщенные одноосновные кислоты

Высшие гомологи этих кислот впервые были выделены из природных жиров, поэтому их, а затем и все другие кислоты с открытой цепью углеродных атомов, называли *жирными кислотами*.

1.1. Строение, изомерия, номенклатура. Предельные одноосновные кислоты аналогичны по строению и изомерии альдегидам, так как при окислении альдегиды превращаются в кислоты с таким же углеродным скелетом. Как и альдегидная, карбоксильная группа может быть образована только первичным углеродным атомом.

Для простейших кислот широко используются *тривиальные* названия, происходящие от названий природных продуктов, из которых впервые была получена та или иная кислота (муравьиная, яблочная, лимонная, щавелевая и др. кислоты).

Кроме муравьиной кислоты, в молекуле которой нет углеводородного радикала, у всех других одноосновных кислот карбоксильная группа соединена не с водородом, а с тем или иным углеводородным

остатком; поэтому их строение можно представить общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$. Наибольшее значение имеют кислоты с нормальной цепью углеродных атомов. В табл. 15 приведены тривиальные названия и формулы важнейших предельных одноосновных кислот нормального строения.

Таблица 15

Предельные одноосные кислоты с нормальной цепью углеродных атомов и их свойства

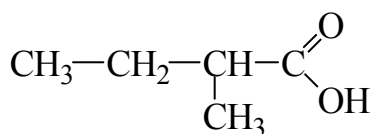
Название кислоты	Формула	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	Константы диссоциации
Муравьиная	$H-COOH$	+8,25	100,5	$21,4 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	CH_3-COOH	+16,6	118,5	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	CH_3-CH_2-COOH	-20,7	141,1	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Масляная	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	-3,1	163,0	$1,52 \cdot 10^{-5}$
Валериановая	$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	-34,5	186,0	$1,50 \cdot 10^{-5}$
Капроновая	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	-1,5	205,3	$1,38 \cdot 10^{-5}$
Энантовая	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	+10,5	223	
Лауриновая	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	+44,3	225*	
Пальмитиновая	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	+62,6	271*	
Маргариновая	$CH_3-(CH_2)_{15}-COOH$	+60,8	277*	
Стеариновая	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	+69,4	287*	

*При давлении 100 мм рт.ст., то есть при перегонке под вакуумом.

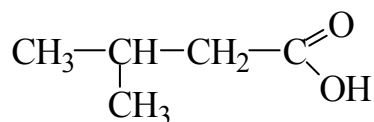
По рациональной номенклатуре одноосновные кислоты рассматривают как производные уксусной кислоты, образованные замещением атомов водорода в ее метильной группе на углеводородные радикалы. Пропионовая кислота называется метилуксусной, масляная — этилуксусной, изомасляная — диметилуксусной и т. д.

По ИЮПАК-номенклатуре кислоты называют, образуя прилагательное путем добавления окончания «-овая кислота» к названию углеводорода главной цепи, которая включает и С-атом карбоксильной группы. Так, международное название муравьиной кислоты —

метановая кислота, уксусной — этановая, масляной — бутановая, изомасляной — 2-метилпропановая. Нумерацию цепи всегда начинают от углерода карбоксильной группы, поэтому в названиях изомерных кислот цифру 1, относящуюся к карбоксильному углероду, не указывают. Например, два изомера валериановой кислоты по ИЮПАК-номенклатуре номенклатуре называют следующим образом.



2-метилбутановая
кислота



3-метилбутановая
кислота

3-метилбутановая кислотата иначе может быть названа *изопропилуксусная*, или *β-метилмасляная* кислота, а 2-метилбутановая кислота — *метилэтилуксусная*, или *α-метилмасляная* кислота.

Кислотные остатки. Фрагменты молекул кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, имеющие строение R–C=O, называют кислотными или ацильными остатками. Их называют, добавляя к корню латинского тривиального названия кислоты окончание «-ил». Так, остаток муравьиной кислоты (от лат. *acidum formicicum*) называется формилом, уксусной (*acidum aceticum*) — ацетилом и т. д. В табл. 16 сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков — ацилов.

Таблица 16

Названия ацильных радикалов одноосновных карбоновых кислот

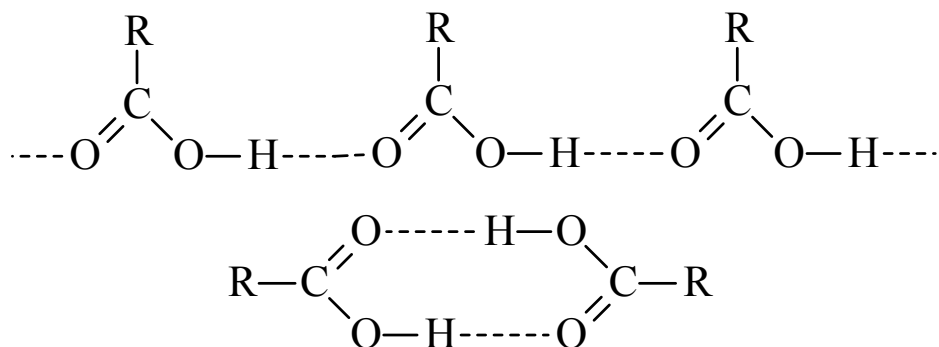
Кислота	Остаток	Кислота	Остаток
H–COOH муравьиная	H–CO– формил	CH ₃ (CH ₂) ₂ –COOH масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ –CO– бутирил
CH ₃ –COOH уксусная	CH ₃ –CO– ацетил	(CH ₃) ₂ CH–COOH изомасляная	(CH ₃) ₂ CHCO– изобутирил
CH ₃ CH ₂ –COOH пропионовая	CH ₃ CH ₂ CO– пропионил	CH ₃ (CH ₂) ₃ –COOH валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO– валерил

1.2. Физические свойства предельных одноосновных кислот.

Первые три представителя предельных одноосновных кислот — жидкости с острым характерным запахом. Они смешиваются с водой во всех отношениях. Масляная кислота и следующие за ней гомологи — маслянистые, неприятно пахнущие жидкости, малорастворимые в во-

де. *Высшие кислоты — твердые, не растворимые в воде вещества.* В органических растворителях (спирт, эфир) большинство кислот растворяются хорошо.

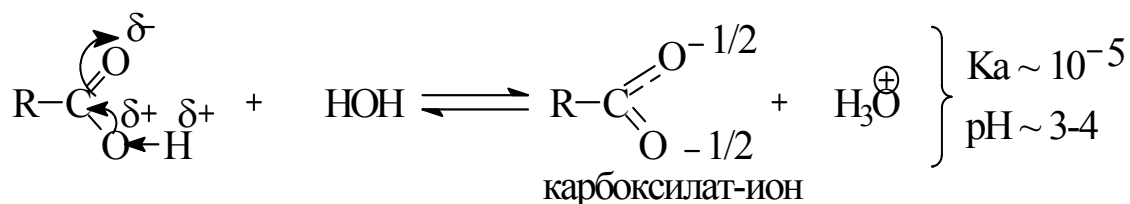
Температуры кипения жирных кислот нормального строения выше, чем спиртов с такой же молекулярной массой, и закономерно возрастают по мере увеличения числа С-атомов. Установлено, что в кислотах межмолекулярные связи сильнее, чем у спиртов, так как в ассоциации молекул могут участвовать две водородные связи.



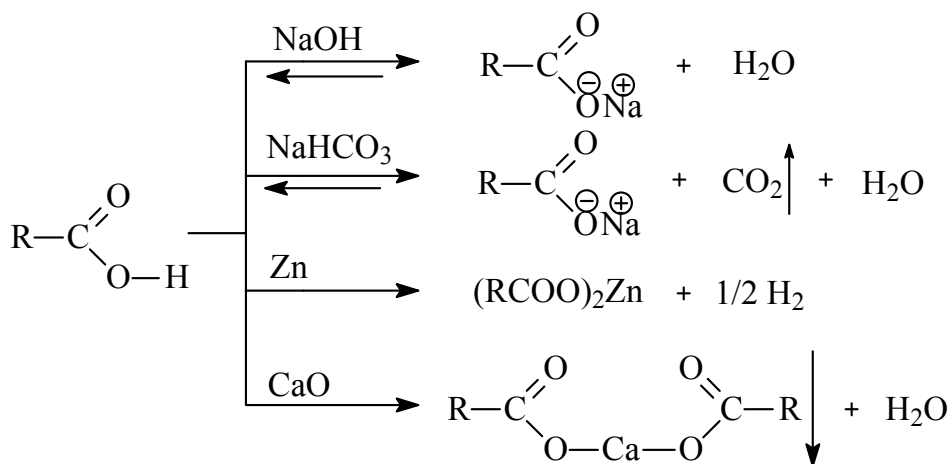
Низшие кислоты хорошо перегоняются с водяным паром, поэтому их обычно называют летучими жирными кислотами.

1.3. Химические свойства. Химические свойства карбоновых кислот определяются свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала, а также их взаимным влиянием. Основные реакции кислот обусловлены подвижностью атома водорода в карбоксиле и способности гидроксильной группы карбоксила замещаться различными атомами или группами. Возможны и реакции по углеводородному остатку кислоты.

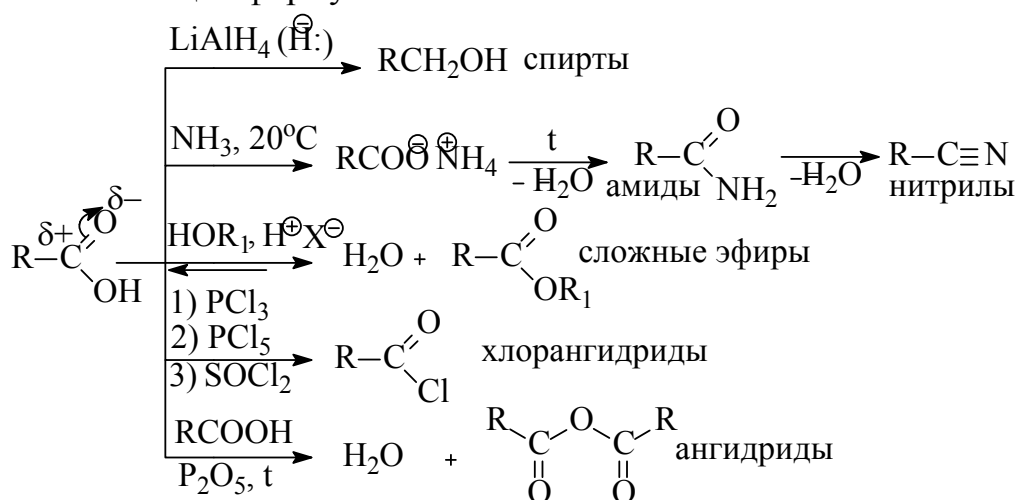
Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены *n,π*-сопряжением, имеющим место в карбоксильной группе, в результате которого О–Н связь поляризуется и относительно легко расщепляется в полярной среде. Другим фактором, понижающим энергию разрыва связи О–Н, является образование стабильного карбоксилат-иона, у которого (–)-заряд равномерно распределен между обоими атомами кислорода.



Растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток, имеют кислый вкус, то есть являются электролитами и проявляют кислотные свойства. И все же по сравнению с большинством неорганических кислот насыщенные карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. Образование солей происходит при взаимодействии с основаниями (реакция нейтрализации), с окислами или активными металлами и солями более слабых кислот. При этом водород карбоксильной группы кислоты замещается на катион металла и образуются соли карбоновых кислот.



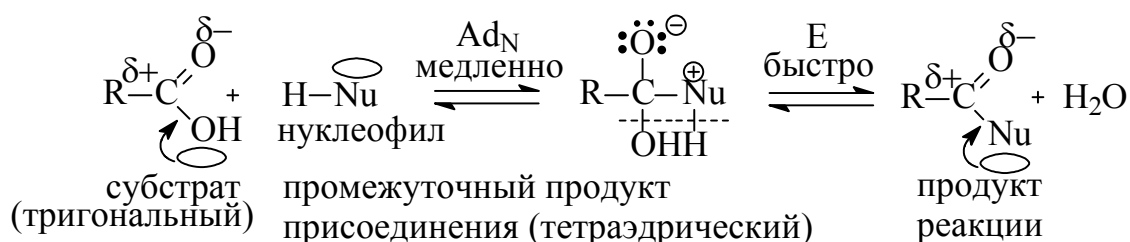
Реакции замещения гидроксила в карбоксиле (образование функциональных производных карбоновых кислот). Гидроксильная группа в карбоксиле кислот может быть замещена различными атомами или группами (X); образующиеся при этом вещества называют функциональными производными карбоновых кислот; строение их может быть представлено общей формулой $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$.



Реакция с NaHCO_3 сопровождается выделением газообразного CO_2 , поэтому используется для обнаружения карбоксильной группы. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов гидролизуются и в водных растворах имеют щелочную реакцию: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$.

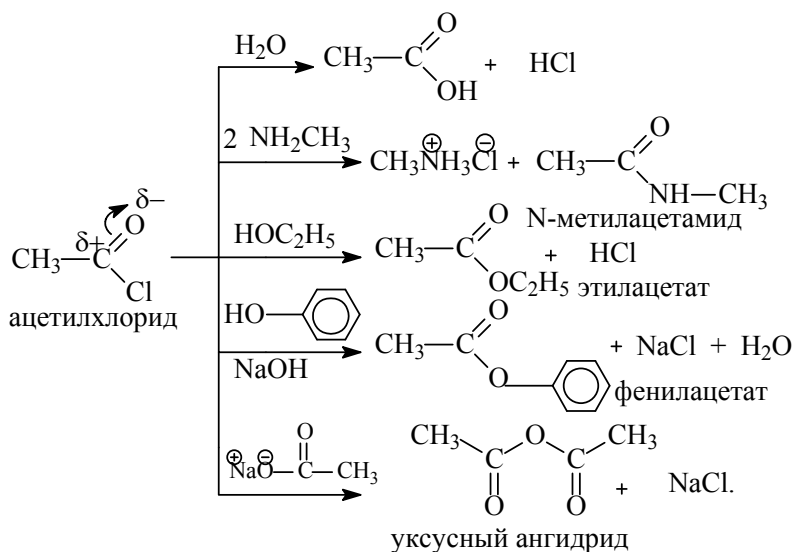
Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

Эти реакции, называемые реакциями *ацилирования* (введение в молекулу ацильного остатка « R-CO- »), протекают в две стадии по механизму нуклеофильного присоединения-отщепления (S_N):

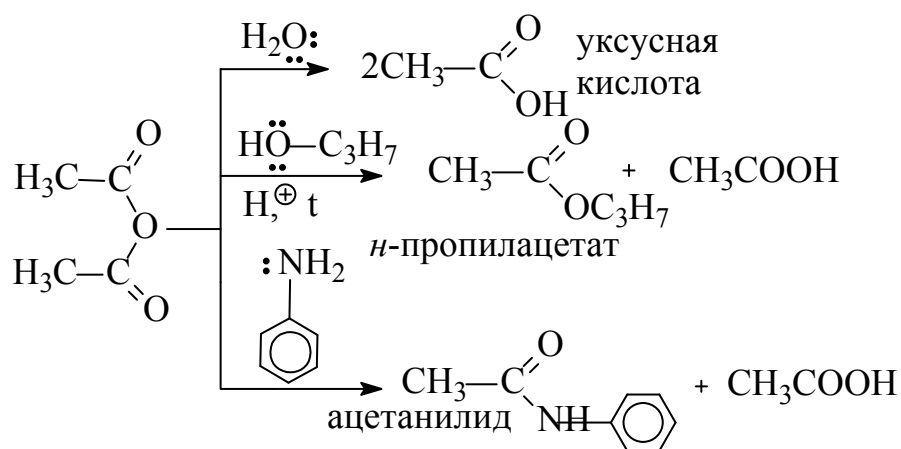


Механизм называют *тетраэдрическим* в соответствии с пространственным строением интермедиата. В реакциях ацилирования могут участвовать не только сами карбоновые кислоты, но и их производные — амиды, эфиры, ангидриды, галогенангидриды

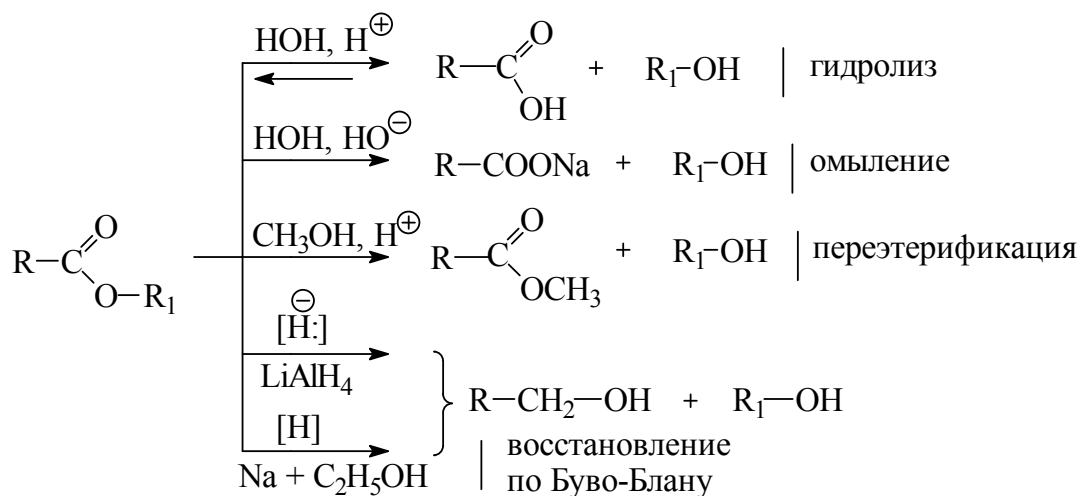
Реакции производных карбоновых кислот. Галогенангидриды — очень реакционноспособные вещества; реакции с их участием протекают при 20°C или ниже и, как правило, в отсутствии катализатора. Для связывания выделяющегося в ходе реакции галогенводорода применяют основания.



Ангидриды кислот, подобно галогенангидридам, весьма реакционноспособны; легко *разлагаются соединениями с активным водородом*, образуя производное кислоты и свободную кислоту:

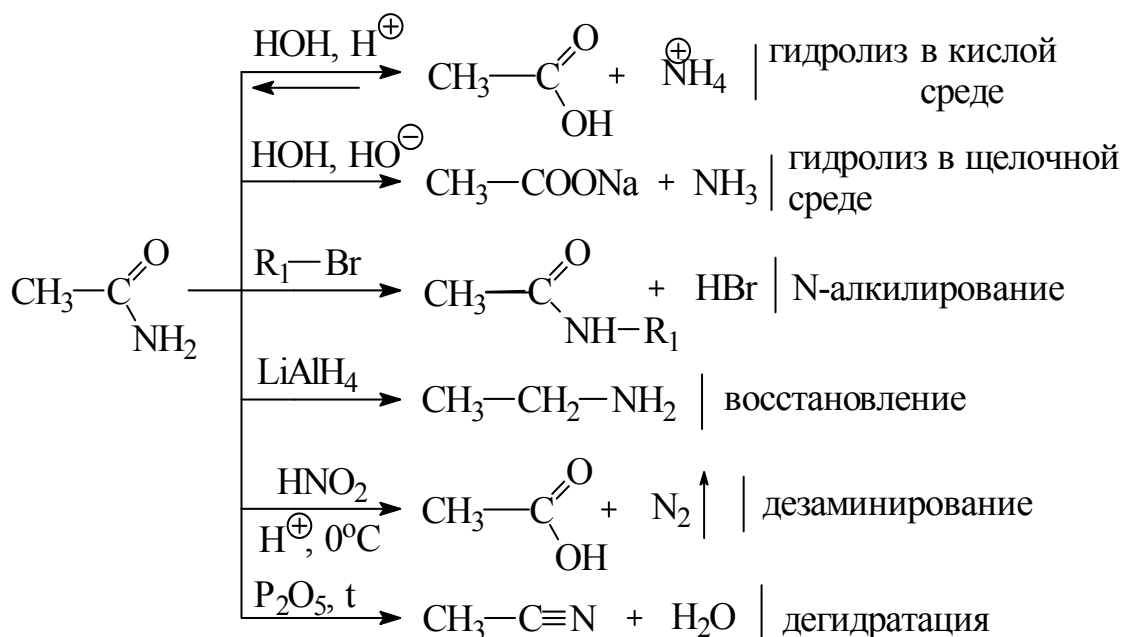


Сложные эфиры, получаемые преимущественно реакцией этерификации — взаимодействием карбоновой кислоты со спиртом в присутствии сильной минеральной кислоты, более слабые ацилирующие средства и в S_N -реакциях требуют кислотного или основного катализа.

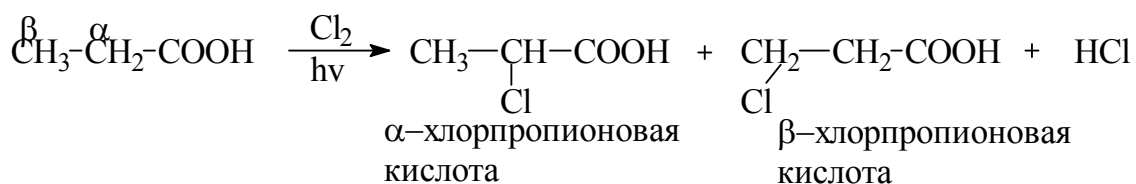


Амиды (R-CO-NH_2) можно рассматривать как производные аммиака, у которого атом водорода замещен на ацильный остаток. Амидная связь ($-\text{CO-NH}-$) реализуется в белковых молекулах — основе живой материи, поэтому свойства амидов хорошо изучены. Важнейшие из них представлены следующей схемой.

Только амид муравьиной кислоты (формамид) HCONH_2 — жидкость, остальные амиды — твердые вещества.

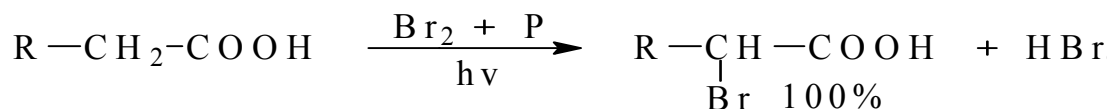


Реакции по C_α-атому карбоновых кислот. Как и у карбонильных соединений, водород при α-углеродном атоме карбоновых кислот имеет повышенную подвижность, хотя и меньшую по сравнению с альдегидами. Это позволяет легко замещать его на галогены по механизму S_R.

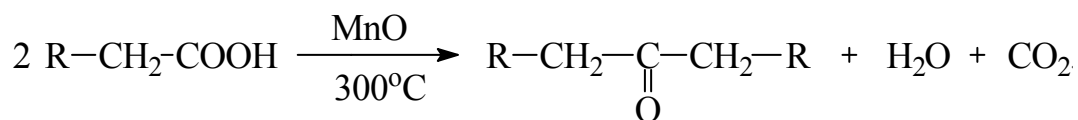


Однако избирательность невысока, и хлорирование может происходить по другим C-атомам радикала, а также возможно полигалогенирование.

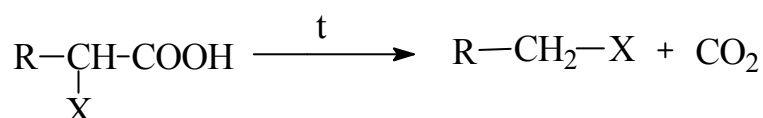
Селективное α-галогенирование осуществляют, обрабатывая кислоту галогеном в присутствии красного фосфора (реакция Геля-Фольгарда-Зелинского, 1881 г.):



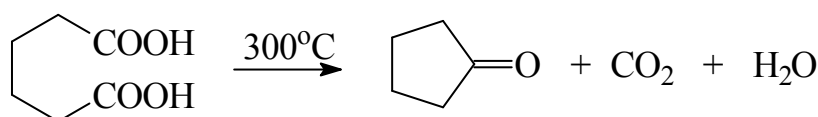
Отношение кислот к нагреванию. При t>300°C в присутствии окислов марганца, тория, кадмия происходит декарбоксилирование с образованием карбонильных соединений.



Если углеводородный остаток кислоты содержит электроноакцепторную группу (COOH , NO_2 , $>\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и др.), то CO_2 отщепляется уже при $100\text{--}150^\circ\text{C}$.

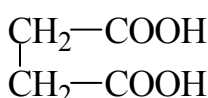


Некоторые дикарбоновые кислоты циклизуются при декарбоксилировании, если возможно образование устойчивых 5- и 6-членных циклов.

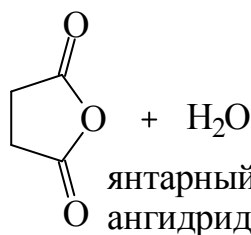


адипиновая
кислота

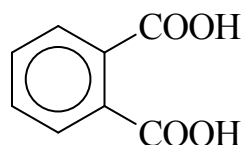
циклопентанон



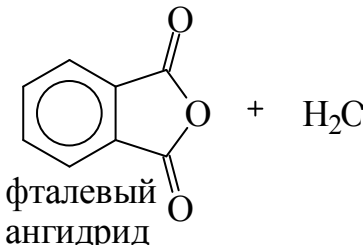
янтарная
кислота



янтарный
ангидрид



фталевая
кислота

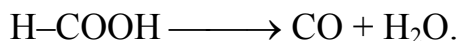


фталевый
ангидрид

2. Отдельные представители предельных одноосновных кислот

Муравьиная кислота ($\text{H}-\text{COOH}$) — бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой ($T_{\text{кип.}} = 107,3^\circ\text{C}$), содержащую 77,5% кислоты. Из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа $>\text{C}=\text{O}$, соединенная с гидроксилом. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до

угольной кислоты, разлагающейся с образованием CO_2 и H_2O . В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала) и оксид меди (II). При нагревании с H_2SO_4 муравьиная к-та разлагается, образуя окись углерода и воду:



В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, соке крапивы, хвое, поте животных. Применяют ее при крашении тканей, дублении кож, как восстановитель, в различных органических синтезах. *Уксусная кислота* ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) – бесцветная жидкость с резким запахом ($T_{\text{пл}}=16,6\text{ }^\circ\text{C}$. $T_{\text{кип}}=118,5\text{ }^\circ\text{C}$), хорошо растворимая в воде. Используют в пищевой промышленности (столовый уксус), как растворитель и реагент в синтезе красителей, сложных эфиров, ацетона, солей, уксусного ангидрида и т. д.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербина, А. Э. Органическая химия / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич; под ред. А.Э. Щербины. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2013. – 808 с.
2. Артеменко, А. И. Органическая химия: учеб. для строит. специальностей вузов / А. И. Артеменко. – 4-е изд. – Минск: Высшая школа, 2000. – 559 с.
3. Кузьменок, Н. М. Органическая химия: тексты лекций по теоретическим основам органической химии на электронном носителе / Н. М. Кузьменок. – Минск: БГТУ, 2013. – 56 с.

Учебное издание

Алексеев Анатолий Дмитриевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тексты лекций

Редактор *Ю. А. Кириллова*

Компьютерная верстка *Ю. А. Кириллова*

Корректор *Ю. А. Кириллова*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.